N° d'enregistrement au CNRS : A.O. 1694

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel DECAILLIOT

Licencié ès-Sciences
Docteur en Métrologie

PREMIÈRE THÈSE

Spectromètre pour dispersion paramagnétique électronique. Applications à la double résonance ENDOR dans le charbon

---

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

SOUTENUES LE 7 DEC. 1968, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM.	**P. MESNAGE**	Président
	J. UEBERSFELD,	Examinateurs
	J. G. THEOBALD,	Examinateurs
	M. BUYLE-BODIN	Membre invité

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547627_0002

N° d'enregistrement au CNRS : A.O. 1694

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel DECAILLIOT

Licencié ès-Sciences
Docteur en Métrologie

PREMIÈRE THÈSE

Spectromètre pour dispersion paramagnétique électronique. Applications à la double résonance ENDOR dans le charbon

---

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

SOUTENUES LE 17 DEC. 1968, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM.	**P. MESNAGE**	Président
	J. UEBERSFELD,	Examinateurs
	J. G. THEOBALD,	Examinateurs
	M. BUYLE-BODIN	Membre invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE BESANCON

FACULTE DES SCIENCES

-:-:-

DOYEN HONORAIRE : M. GLANGEAUD

PROFESSEURS HONORAIRES : MM. BAILLAUD, DUFFIEUX, THIRY, TRILLAT, UEBERSFELD, VINCENSINI

MAITRE DE CONFERENCES HONORAIRE : M. GRANIER

DOYEN	M. THIEBAUT.....	Géologie minéralogie
ASSESSEUR	M. BERNARD	Chimie physique
PROFESSEURS	M. TRONCHET	Botanique
	M. CHATELET	Mathématiques
	M. PERROT	Chimie Générale
	M. PLUVINAGE ..	Physique Théorique
	M. DREYFUSS	Géologie Minéralogie
	M. MESNAGE	Chronométrie
	M. THEOBALD	Paléontologie et Géologie stratigraphique
	M. QUANTIN	Botanique
	M. NAHON	Mécanique Générale
	M. CHALEAT	Mécanique Appliquée
	M. RIPPLINGER	Physiologie animale
	M. BERNARD	Chimie Physique
	M. RIGAL	Mathématiques
	M. VIENOT	Physique Générale
	M. GOMOT	Zoologie
	M. THIEBAUT	Géologie Minéralogie
	M. ARBEY	Astronomie
	M. GALATRY	Physique
	M. THEOBALD J.G.	Physique
PROFESSEUR ASSOCIE	M. DEFIX	Mécanique Appliquée
PROFESSEURS SANS CHAIRE ..	M. POTIER	Physique des Solides
	M. DEVIN	Chimie Générale
	Mle LEGRAND	Botanique
	M. REAL	Biologie animale
	M. VALLEE	Mathématiques Appliquées

	M. GOUARNE	Mathématiques
	M. CERUTTI	Chimie Appliquée
	M. PARIZET	Mathématiques
MAITRES DE CONFERENCES	M. ROBERT	Mathématiques
	M. BAITEGHIE ...	Mathématiques
	M. MERIGOUX	Physique
	M. OLIVIER	Physique
CHARGES D'ENSEIGNEMENT	M. MASSONIE	Mécanique Théorique
	M. HELLEGOUARCH	Mathématiques
	M. MIELLOU	Mathématiques

CONSEILLER ADMINISTRATIF
UNIVERSITAIRE ..... M. LAMBERT

A mes parents

A ma femme

A Monsieur le Professeur J. UEBERSFELD

Sous-Directeur du Laboratoire de l'Horloge Atomique

Hommage de respectueuse gratitude

Ce travail a été effectué au laboratoire de l'Horloge Atomique du Centre National de la Recherche Scientifique.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur le Directeur Général du Centre National de la Recherche Scientifique qui m'a autorisé à effectuer ce travail dans ce laboratoire.

Mes remerciements vont tout naturellement à Monsieur le Professeur J. UEBERSFELD, Sous-Directeur du laboratoire de l'Horloge Atomique, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, qui m'a proposé mon sujet de travail et m'a aidé à le mener à bien tant par ses conseils que par son travail.

Ma reconnaissance va à Monsieur le Professeur MESNAGE, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chronométrie et Micromécanique qui, en sa qualité de Parrain de Recherche, a bien voulu suivre mon travail et qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider ce jury.

Je voudrais dire à Monsieur le Professeur BUYLE-BODIN, Professeur à la Faculté des Sciences de Grenoble, combien je lui sais gré d'avoir bien voulu accepter d'examiner ce travail où l'électronique tient une si grande place.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur THEOBALD J.G, Professeur à la Faculté des Sciences de Besançon, pour son aide et ses conseils.

Je n'aurais garde d'oublier de remercier Madame F. THEOBALD ainsi que tout le personnel du laboratoire, chercheurs et techniciens, pour l'aide efficace qu'ils m'ont apporté à tout instant et surtout au moment de la rédaction de ce travail. Je voudrais cependant remercier plus particulièrement Monsieur MAGNIN dont la compétence m'a été si souvent précieuse ainsi que celle dont la tâche fut de dactylographier ce texte.

TABLE DES MATIERES

PREMIERE PARTIE

Pages

INTRODUCTION

CHAPITRE I - PRINCIPES DE REALISATION D'UN SPECTROMETRE POUR L'OBSERVATION DE LA DISPERSION

A - Excitation du phénomène de résonance paramagnétique 1

B - Les méthodes conventionnelles d'observation du signal de résonance 4

C - Description générale du spectromètre 7

I - Spectromètre à détection super-hétérodyne - Observation de l'absorption 7

II - Asservissement de K_S 8

III - Observation de la dispersion 9

CHAPITRE II - EXPRESSION ET MESURE DE LA SENSIBILITE DU SPECTROMETRE A FAIBLE NIVEAU DE PUISSANCE INCIDENTE

A - Introduction 11

B - Expression de la sensibilité du spectromètre 11

I - Cas du spectromètre conventionnel 11

a) Sensibilité en absorption..... 12

b) Sensibilité en dispersion..... 15

II - Cas du spectromètre à démodulation 15

C - Mesure de sensibilité à faible niveau..... 17

CHAPITRE III - EVOLUTION DE LA SENSIBILITE DU SPECTROMETRE EN FONCTION DE LA PUISSANCE INCIDENTE

A - Généralités..... 20

I - Rappels concernant la théorie du bruit des oscillateurs..... 21

II - Conséquences pour l'étude du spectre du klystron asservi..... 24

B - Etude théorique de la sensibilité d'un spectromètre en tenant compte du spectre de fréquence du klystron-source

I - Relation fondamentale..... 25

a) Calcul de la puissance P_{BF} 26

b) Définition d'un indice de modulation pour le bruit.... 27

II - Sensibilité en dispersion 28

a) Remarque préliminaire : Sensibilité d'un spectromètre conventionnel..... 28

b) Sensibilité d'un spectromètre à démodulation..... 29

c) Valeur de S_{ϕ}. 30

d) Relation fondamentale 32

III - Sensibilité en absorption..... 33

a) Remarques initiales..... 33

b) Etude de la détectabilité du bruit P_{BF}..... 35

c) Calcul de la sensibilité en absorption..... 37

C - Résultats expérimentaux

I - Détermination de S_{ϕ} (F)..... 39

II - Evaluation de la variance pour P_{max}..... 41

III - Sensibilité en dispersion..... 42

IV - Résultats expérimentaux sur l'absorption..... 43

D - Conclusion..... 45

CHAPITRE IV - APTITUDE DU SPECTROMETRE AUX MESURES DE SATURATION DE LA DISPERSION..... 46

A - Rappels concernant la théorie de la saturation selon DPF et Portis 46

B - Détermination de H_1..... 49

C - Saturation d'une solution de Na dans NH_3..... 51

D - Saturation d'un coke de saccharose 400°..... 53

I - Saturation de l'absorption - Rappel des résultats acquis 54

II - Saturation de la dispersion Existence d'une température de spins..... 54

ANNEXE A LA PREMIERE PARTIE 57

ETUDE DE L'APPAREILLAGE - MESURES DE BRUIT

A - Amplificateur du signal d'absorption..... 57

B - Etude du récepteur : Mesure de son facteur de bruit F_R..... 57

C - Asservissement en phase de l'oscillateur local 59

D - Asservissement en fréquence de K_S..... 61

E - Observation de la dispersion..... 63

F - Réalisation d'une alimentation de 2 kJ pour Electro-aimant

BIBLIOGRAPHIE

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE I - LA METHODE ENDOR..... 64

A - Introduction..... 64

B - Exposé de la méthode ENDOR (ENDOR locale).. 70

C - ENDOR éloignée..... 74

CHAPITRE II -

A - Choix d'une technique ENDOR..... 78

I - L'appareillage R P E d'un spectromètre ENDOR..... 78

II - L'appareillage nucléaire..... 79

B - Description de l'appareillage ENDOR..... 81

I - L'excitation..... 81

II - La détection..... 82

C - La cellule expérimentale..... 83

I - Réalisation d'une cavité ENDOR 83

II - Description de la cellule..... 85

III - La mesure de H_2..... 86

D - Tests du spectromètre ENDOR sur un échantillon de KCL irradié..... 87

Chapitre III - ENDOR dans un échantillon de carbone "GEEC 400°"..... 88

A - Absence d'ENDOR locale..... 88

B - Etude d'ENDOR éloignée..... 89

Conclusion..... 90

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

L'échange résonnant d'énergie entre le champ électromagnétique et la matière se traduit par deux effets :

- une absorption d'énergie prise au champ électromagnétique par la matière ("absorption")

- une variation de l'indice de réfraction de la matière ("dispersion"). Dans le domaine hertzien, ce phénomène se traduit par des variations des propriétés radioélectriques d'un résonateur rempli de la matière à étudier. L'absorption d'énergie se traduit par une variation de fréquence propre. L'apparition d'oscillateurs très stables rend possible l'étude expérimentale systématique de la dispersion alors que jusqu'à présent l'absorption avait été dans l'immense majorité des cas le moyen expérimental essentiel de la spectroscopie.

Le laboratoire de l'Horloge Atomique nous a tout naturellement proposé d'entreprendre la construction d'un spectromètre particulièrement bien adapté à l'observation de la dispersion. C'est donc cette idée que nous avons cherché à mettre en évidence expérimentalement et le problème radio-électrique à traiter était la mise en évidence de faibles variations de la fréquence propre d'un résonateur. Deux méthodes à priori pouvaient être envisagées : la mesure directe de ces variations propres ou au contraire la mesure des variations de fréquence d'un oscillateur extérieur asservi sur le résonateur où se produit le phénomène de dispersion étudié. C'est cette dernière méthode expérimentale que nous avons retenue car elle présente des avantages qui seront développés dans le cours du mémoire.

Après avoir étudié systématiquement les propriétés de l'appareil que nous avons réalisé, nous avons effectué une application qui était l'observation d'un phénomène qui n'avait pu être observé jusqu'ici et qui était à priori plus facile à observer sur la dispersion que sur l'absorption. Nous avons pu effectivement montrer

que le phénomène ENDOR éloigné qui doit se produire chaque fois que l'on observe dans un matériau le phénomène de polarisation dynamique, existait effectivement dans certains carbones paramagnétiques.

Notre mémoire se divise donc en deux parties :

-la première partie est consacrée au spectromètre lui-même

-la deuxième partie à la résonance ENDOR

La première partie comprend quatre chapitres, le premier est consacré au principe de réalisation de notre appareil (le détail de la réalisation est donné en annexe) ; le deuxième chapitre donne le résultat de l'analyse théorique et expérimentale de la sensibilité de notre spectromètre à bas niveau de puissance radioélectrique ; le chapitre 3 est consacré à ce même sujet mais à fort niveau ; nous donnons enfin dans le chapitre 4 quelques tests permettant de se rendre compte des performances et des commodités d'emploi de l'appareil.

La deuxième partie comprend trois chapitres : le premier rappelle les principes des expériences ENDOR, l'appareillage spécifique de la résonance ENDOR est décrit dans le deuxième ; le troisième chapitre est consacré aux résultats ENDOR que nous avons pu obtenir avec un carbone paramagnétique.

PREMIERE PARTIE

:+:+:

CHAPITRE I

PRINCIPES DE REALISATION D'UN SPECTROMETRE POUR L'OBSERVATION DE LA DISPERSION

A - Excitation du phénomène de résonance paramagnétique

Un système de spins placé dans un champ magnétique continu H_o et soumis à un champ magnétique H_I de pulsation ω, produit par un circuit radioélectrique résonnant, perpendiculaire à H_o, modifie les caractéristiques électriques du circuit, coefficient de surtension Q_o et fréquence circulaire de résonance ω_o, lorsque la condition

$$\omega = \gamma H_o$$

est satisfaite (γ rapport gyromagnétique des spins considérés) c'est là l'aspect " radio-électrique" du phénomène de résonance paramagnétique.

Lorsque l'on a affaire à des spins électroniques, les fréquences de H_I sont du domaine hyperfréquence pour des valeurs de H_o de quelques milliers de gauss. Un appareil qui permet de détecter la résonance paramagnétique électronique (nous dirons en abrégé RPE) s'appelle spectromètre pour résonance paramagnétique électronique. Le spectromètre réalisé au Laboratoire de l'Horloge Atomique fonctionne en bande X (8 à 12 GHz) : sa fréquence de travail est voisine de 9,3 GHz. Le circuit résonnant est une cavité.

Les variations des caractéristiques électriques de la cavité s'expriment en fonction de la partie réelle et de la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique complexe $\chi = \chi' - j\chi''$ de l'échantillon, elles-mêmes reliées à la susceptibilité magnétique statique χ_o.

χ' s'appelle la dispersion paramagnétique et χ'' l'absorption paramagnétique. Ce sont les deux aspects du phénomène de R P E. χ' et χ'' ne sont d'ailleurs pas indépendants.

Pour voir comment se traduit expérimentalement le phénomène de R P E, considèrons que la cavité est représentée par un circuit résonnant série R L C (figure 1 a').

En terme d'impédance on peut écrire en l'absence de R P E

$$Z = R + j(\omega L - \frac{1}{\omega})$$

En présence de R P E, le coefficient d'auto-induction L devient $L(1 + \eta\chi)$ où χ est la susceptibilité complexe et η un "coefficient de remplissage" qui dépend de la géométrie de l'échantillon et de la répartition du champ électromagnétique dans le résonateur.

L'impédance devient

$$Z = R + \omega L\,\eta\chi'' + j\omega L\,(1 + \eta\chi')$$

Introduisant $\omega_o = \frac{1}{\sqrt{LC}}$ la fréquence de résonance du résonateur et $Q_o = \frac{\omega_o L}{R}$ coefficient de qualité du résonateur en l'absence de R P E, on voit que, en présence de R P E et si χ' et χ'' sont assez faibles, la fréquence de résonance et le coefficient de qualité deviennent $\omega_o + \Delta\omega_o$ et $Q_o + \Delta Q_o$ avec :

$$\frac{\Delta\omega_o}{\omega_o} = \frac{\eta}{2}\chi' \qquad \frac{\Delta Q_o}{Q_o} = -Q_o\,\eta\chi'' \qquad (I, 1)$$

Les variations $\Delta\omega_o$ et ΔQ_o permettent de mettre en évidence les deux aspects du phénomène de RPE.

η est appelé coefficient de remplissage. C'est un nombre sans dimension que l'on obtient en écrivant l'expression du coefficient de surtension Q de la cavité contenant l'échantillon en fonction de l'énergie emmagasinée E_c dans le volume V_c de la cavité, de la puissance P_c dissipée dans la cavité sans échantillon et de la puissance $P_{\chi''}$ absorbée dans le volume V_e de l'échantillon

$$Q = \omega\frac{E_o}{P_C + P_{\chi''}} \simeq Q_o\left[1 - \frac{Q_o}{\omega}\frac{P}{E_o}\right]$$

d'où

$$\frac{\Delta Q}{Q_o} = Q_o \frac{P_{\chi''}}{\omega E_o}$$

On a si h est le champ magnétique hyperfréquence (complexe) dans la cavité

$$E_o = \frac{\mu_o}{2} \int_{V_c} h^2 dV \quad \text{et} \quad P_{\chi''} = \tfrac{1}{2} \omega \mu_o \int_{V_c} h^2 dV$$

Il vient par comparaison avec (I, 1)

$$\eta = \frac{\int_{V_c} h^2 \, dV}{\int_{V_c} h^2 \, dV}$$

Pratiquement les variations $\Delta\omega_o$ et ΔQ_o sont observées en étudiant le coefficient de réflexion de la cavité couplée à un guide d'onde. Les figures (1 a') et (1 a") montrent la représentation d'une cavité couplée à un guide d'onde par un circuit résonnant (série en parallèle) couplé par un transformateur idéal de rapport n à une ligne sans perte d'impédance caractéristique Z_o. On montre (1) que le coefficient de réflexion Γ dans la ligne qui, en l'absence de R P E, s'écrit

$$\Gamma = \frac{Z - n^2 Z_o}{Z + n^2 Z_o} = \frac{1 - \alpha + 2 j Q_o y}{1 + \alpha + 2 j Q_o y}$$

(où y désigne $\frac{\omega - \omega_o}{\omega_o}$ et où $\alpha = \frac{n^2 Z_o}{R}$ est le coefficient de couplage de la cavité au guide), s'accroît sous l'effet de la résonance d'une quantité

$$\Delta\Gamma = \frac{2 j \alpha Q_o \eta \chi}{(1 + \alpha - 2 j Q_o y)^2}$$

On suppose que $Q_o y$ et $Q_o \eta \chi'$ (ou $Q_o \eta \chi'$) sont faibles devant 1

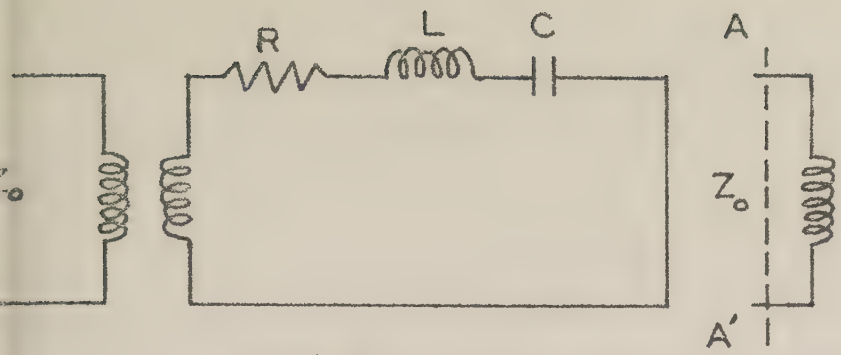


Fig: 1a'

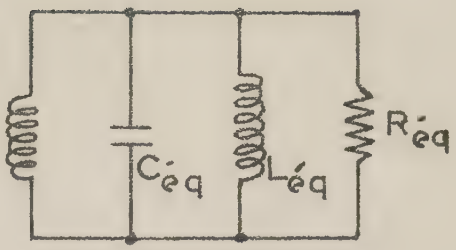


Fig : 1a''

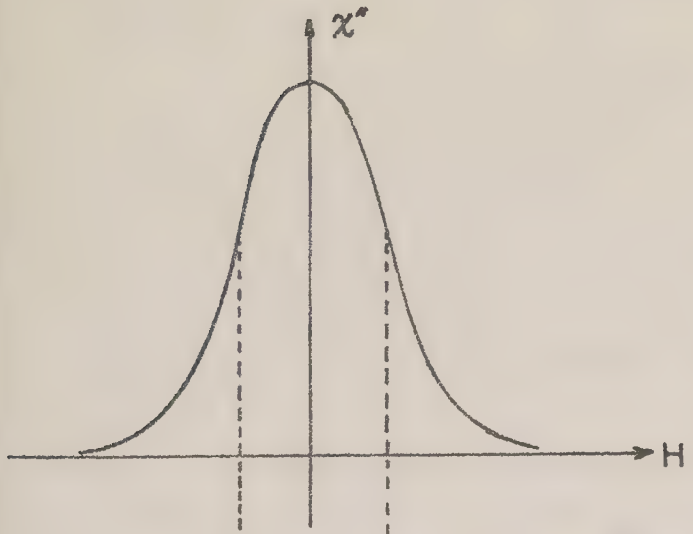
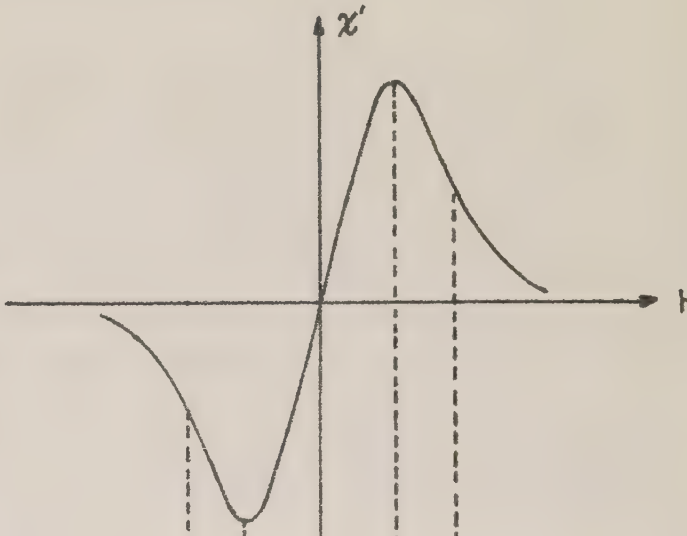
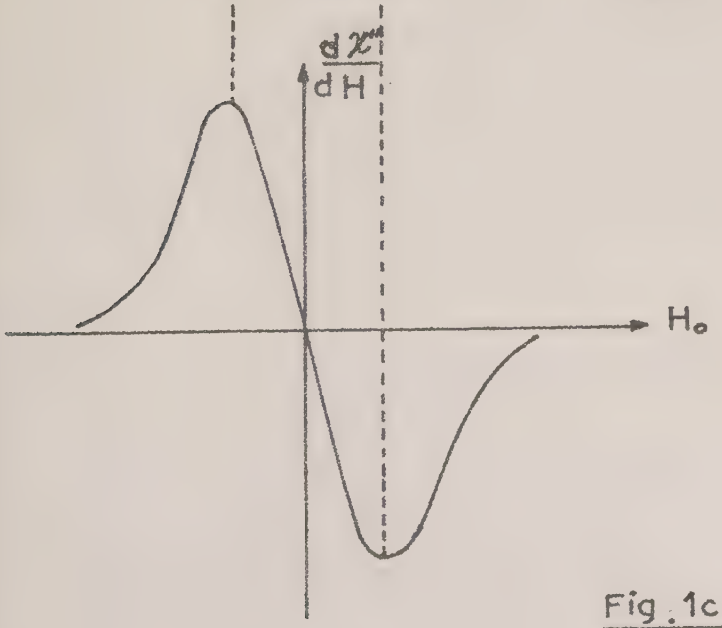


Fig: 1 b





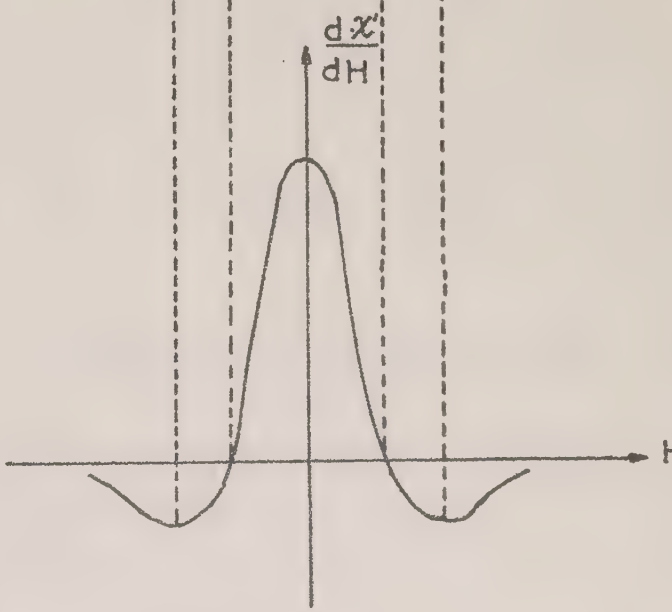


Fig . 1c

Si V_i est le potentiel électrique équivalent à la puissance P_i délivrée par le générateur, on a $V_i^2 = 2 Z_o P_i$: Le potentiel réfléchi sera :

$$V_r = \sqrt{V_i} + \Delta\sqrt{V_i} \qquad (I, 2)$$

Le terme $\sqrt{V_i}$ qui existe en l'absence de R P E représente une onde que nous appellerons porteuse. On peut, en recourant à des dispositifs appropriés (pont + adaptateur par exemple), l'amener à un niveau déterminé, niveau qui d'ailleurs est fonction du mode de détection employé.

Le terme $\Delta V = \Delta\sqrt{V_i}$ qui contient toute l'information sur la résonance peut être considéré comme une modulation de $\sqrt{V_i}$; suivant les méthodes habituelles de la résonance magnétique cette modulation est la conséquence de la modulation de H_o que l'on produit en superposant à H_o un champ alternatif $h = h_o \sin 2\pi Ft$. L'observation du signal s'obtient en démodulant la porteuse (détection) ; la résonance magnétique apparaît ainsi comme un signal à la fréquence F. On peut :

- soit appliquer une modulation h du champ magnétique supérieure à la largeur de raie et observer les signaux $\chi'(H)$ et $\chi''(H)$ en vision oscillographique (Fig. 1 b),

- soit appliquer une modulation notablement inférieure à la largeur de raie, amplifier sélectivement à la fréquence F le signal pratiquement sinusoïdal ainsi obtenu, et le détecter au moyen d'un détecteur synchrone (technique lock-in) ; en faisant alors varier continuement H_o, on peut enregistrer les dérivées $\frac{d\chi'}{dH}$ et $\frac{d\chi''}{dH}$ des courbes de résonance (Fig. 1 c).

3 - Les méthodes conventionnelles d'observation du signal de résonance

Les spectromètres diffèrent essentiellement par la manière dont se fait la démodulation de la porteuse. On parle ainsi de spectromètres homodynes, de superhétérodynes. Le fonctionnement des

premiers a été décrit par UEBERSFELD [1] . La théorie des seconds a été faite par FEHER [2] . En nous aidant d'un schéma type de spectromètre, nous allons rappeler de quelle manière sont classiquement observées absorption et dispersion. Le schéma (Figure 2) représente un spectromètre homodyne que l'on peut définir en disant que la démodulation de la porteuse se réduit à la détection du signal. La voie (I) conduit à la cavité de mesure (contenant l'échantillon), une fraction (atténuateur) de l'énergie d'excitation du signal venant du Klystron source K_S. La puissance réfléchie par la cavité est dirigée vers les cristaux détecteurs D_I par un élément de découplage, ici un circulateur, qui sépare l'onde réfléchie de l'onde incidente. La voie (II) conduit aux cristaux la puissance nécessaire à leur polarisation, la puissance étant prélevée à la voie (I) au moyen d'un coupleur directif, Le déphasage φ entre l'onde réfléchie par la cavité et l'onde de polarisation, est rendu réglable au moyen d'un déphaseur placé sur la voie (II). Le schéma équivalent du Te détecteur est celui d'un phasemètre dans lequel l'onde de référence est constituée par l'onde de polarisation des cristaux. Du signal de RPE, le phasemètre ne restitue que la composante de $\Delta\Gamma$ en phase avec la référence. Au premier ordre

$$\Delta\Gamma = \frac{2\alpha Q_o}{(1+\alpha)^2}\eta\chi$$

Les signaux sont maxima pour $\alpha = 1$ (cavité couplée). Si P est la puissance qui excite la cavité résonnante et si le récepteur est adapté (impédance Z_o), les signaux que l'on peut observer dans ces conditions sont, suivant le choix de l'angle de déphasage

$$\Delta V' = \frac{Q_o}{2}\eta\chi' \qquad \text{ou} \qquad \Delta V'' = \frac{Q_o}{2}\eta\chi''$$

On passe de la détection homodyne à la détection superhétérodyne pour des raisons de sensibilité classiques. Un klystron oscillateur local K_L délivre une onde de fréquence f_L qui est mélangée d'une part à l'onde de fréquence f_S émise par le klystron source K_S, d'autre part à l'onde (également de fréquence f_S) réfléchie par la cavité de mesure.

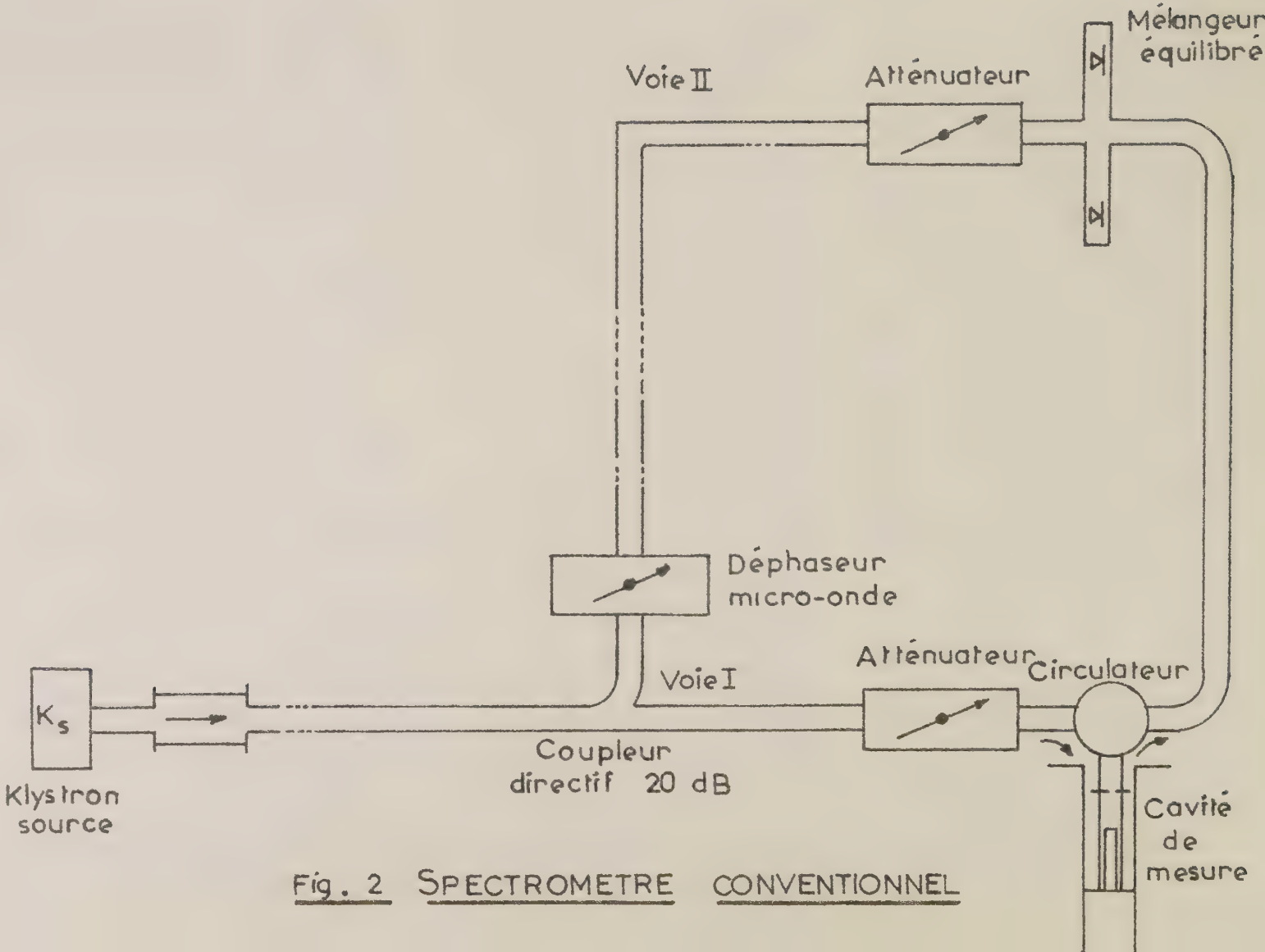


Fig. 2 SPECTROMETRE CONVENTIONNEL

Les mélangeurs D_2 et D_1 de la figure 3 assurent ces opérations ; ils sont suivis d'amplificateurs sélectifs qui ne gardent que l'onde de fréquence $f_i = f - f_L$, onde dite de moyenne fréquence (MF) ou fréquence intermédiaire (en général, de l'intervalle 1 - 60 MHz). La comparaison de phase se fait à présent sur la MF : le choix du déphasage (en hyperfréquence ou en moyenne fréquence) permet d'obtenir soit l'absorption χ'' soit la dispersion χ' ; la détection superhétérodyne a simplement opéré une translation de fréquence. On obtient ainsi le schéma le plus général d'un spectromètre à détection superhétérodyne permettant l'observation séparée de l'absorption et de la dispersion : Hirshon et Fraenkel ont décrit un appareil semblable [3].

En fait, les klystrons sont généralement trop instables en fréquence pour que l'on puisse se dispenser de stabiliser leur fréquence sur une référence stable, une cavité par exemple. Cette cavité peut être la cavité de mesure ou une cavité auxiliaire. Pratiquement il est plus commode d'asservir le klystron sur la cavité de mesure (rapidité de réglage, simplicité de fonctionnement...) Toutefois, ce procédé ne permet plus de détecter la dispersion dans le signal réfléchi puisque le servo-mécanisme d'asservissement maintient constamment le klystron source à l'accord de la cavité de mesure.

Il est possible cependant et souhaitable d'observer χ' tout en asservissant K_S sur la cavité de mesure. Cette possibilité est obtenue en remarquant que si le klystron K_S est asservi en toute circonstance sur la fréquence de résonance de la cavité, le signal de dispersion qui module la fréquence de résonance de la cavité modulera en fréquence le klystron K_S. Il suffira pour observer la dispersion d'utiliser un discriminateur hyperfréquence qui restitue la modulation de fréquence sous forme de modulation d'amplitude. C'est ce que nous avons réalisé. La "détection" de la dispersion est faite sur une seconde voie de mesure. On peut dire pour résumer que lorsque le klystron est asservi en fréquence sur la cavité de mesure, l'absorption paramagnétique χ'' se traduit comme une modulation en

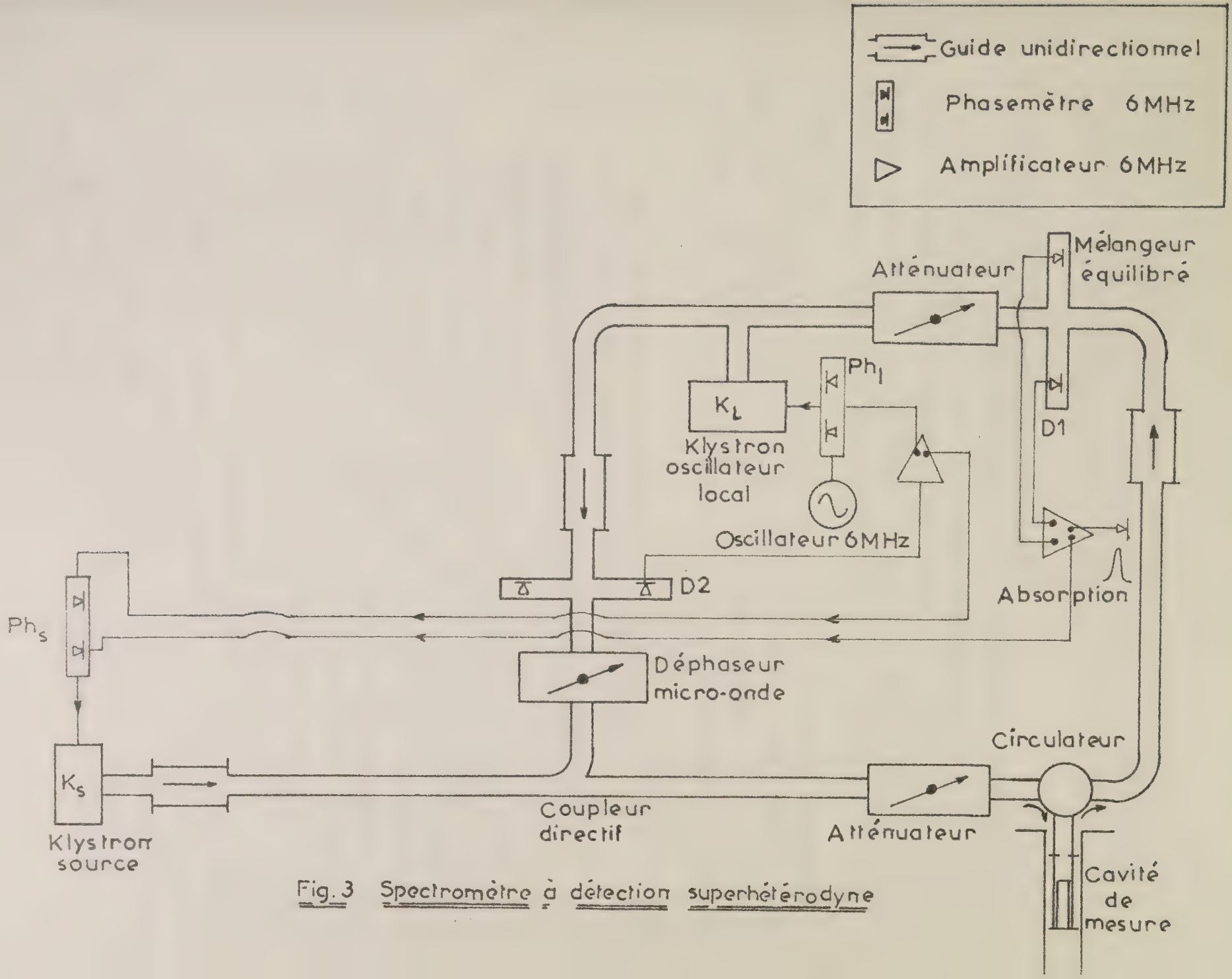


Fig. 3 Spectromètre à détection superhétérodyne

amplitude de l'onde hyperfréquence réfléchie par la cavité, tandis que la dispersion paramagnétique χ' se traduit par une modulation en fréquence de l'onde hyperfréquence émise par le klystron.

C - Description Générale du Spectromètre

L'appareil permet l'observation simultanée de l'absorption et de la dispersion pour des puissances incidentes allant de 10 μW à 0,5 1 W. Son schéma d'ensemble est représenté Figure 4, dans lequel on reconnaît le schéma Figure 3, complèté par un ensemble propre à l'observation de la dispersion (partie encadrée). Il se caractérise par :

- Une "détection" superhétérodyne dont la moyenne fréquence est 6 MHz, l'oscillateur local K_L étant asservi en phase sur le klystron K_S ; ceci permet l'observation de l'absorption.

- Un asservissement en fréquence de K_S sur la cavité de mesure

- Une démodulation de fréquence de l'onde hyperfréquence émise par K_S qui permet l'observation de la dispersion.

I) - SPECTROMETRE à DETECTION SUPERHETERODYNE - OBSERVATION DE L'ABSORPTION

K_S est un klystron réflexe TV 58 délivrant une puissance nominale de 60 mW, lorsqu'il est utilisé sur le mode supérieur. La cavité de mesure est une cavité rectangulaire résonnant sur le mode TE_{102}. L'ensemble circulateur-adaptateur remplace le classique pont des superhétérodynes. Le circulateur permet, dans une expérience de saturation à la presque totalité de la puissance venant de K_S, de se retrouver à l'entrée de la cavité. L'oscillateur local est un klystron 2 K 25. Il alimente D_1 et D_2 ainsi que D_3 qui "détecte" la dispersion. D_1 et D_2 sont des mélangeurs équilibrés comportant chacun un préamplificateur à faible bruit accordé sur 6 MHz. La fréquence d'émission de K_L est amenée à 6 MHz de celle de K_S (qui émet aux environs de 9,3 GHz). Elle est maintenue à 6 MHz par accrochage en phase de K_L sur K_S par l'intermédiaire d'un oscillateur ordinaire à 6 MHz. La phase totale du battement des deux klystrons recueilli

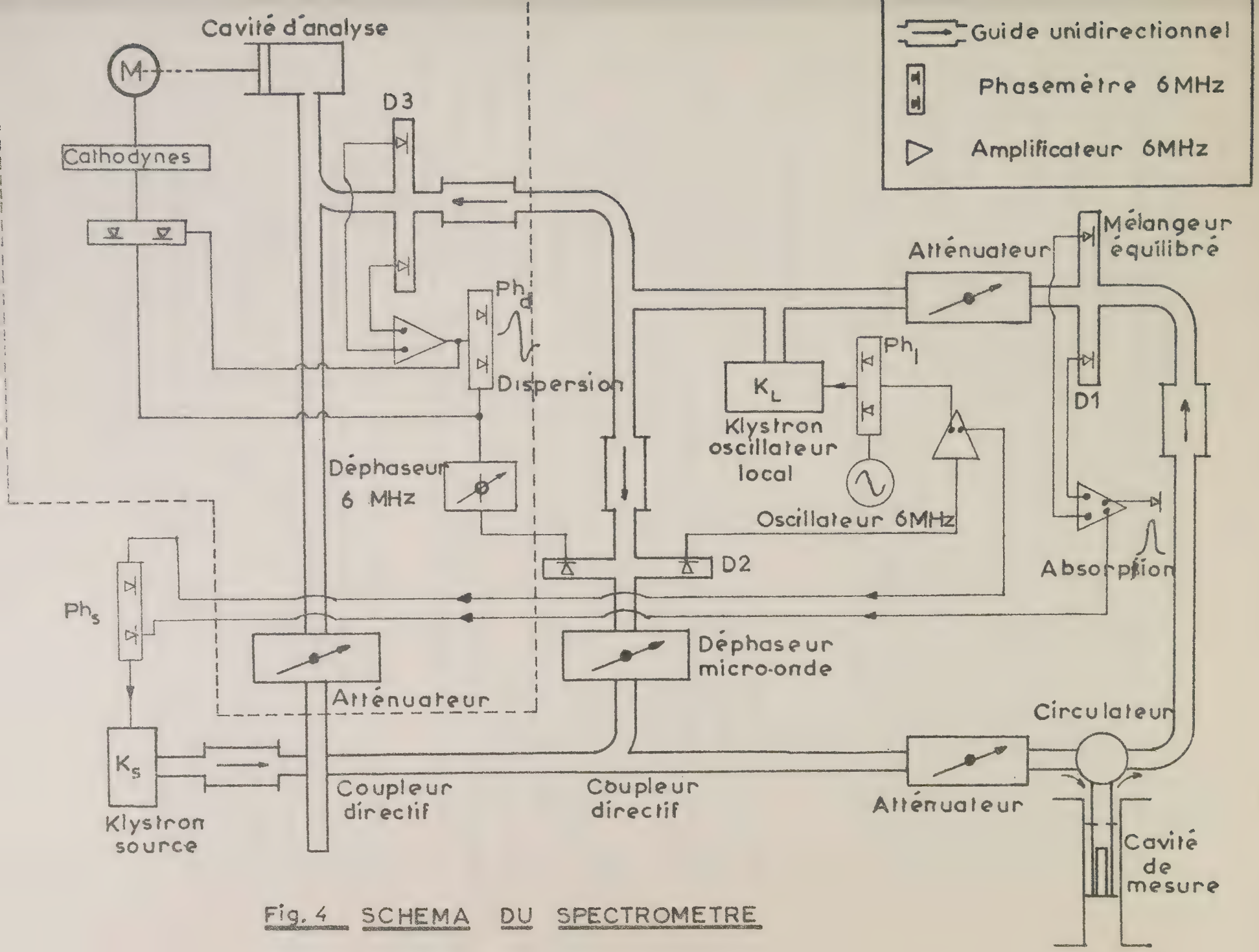


Fig. 4 SCHEMA DU SPECTROMETRE

en D_2 est comparée, au moyen du phasemètre PH_L, à la phase totale de l'oscillateur HF. Aux pertes de conversion près des cristaux D_1, la modulation d'amplitude χ'' de l'onde hyperfréquence se retrouve sur l'onde moyenne fréquence tant que l'on reste dans les régions de fonctionnement linéaire des amplificateurs et de la détection : en jouant sur l'adaptation de la cavité, on peut maintenir la porteuse à un niveau suffisant pour polariser la diode détectant la HF (détection homodyne) et à un niveau inférieur au seuil de saturation des amplificateurs. Comme on dispose d'une référence de moyenne fréquence on peut également détecter en phase la moyenne fréquence (détection synchrone) ce qui améliore la sensibilité comme nous le verrons.

II) - ASSERVISSEMENT DE K_S

Un système détectant la dispersion, c'est-à-dire toute variation de la fréquence de résonance f_o de la cavité de mesure par rapport à la fréquence f du klystron source, fait également apparaître toute variation de f par rapport à f_o considérée comme la grandeur de référence.

Lorsqu'il est réglé pour observer χ', le comparateur de phase de l'appareillage conventionnel, Figure 2, traduit en tension (qui contribue alors au niveau de bruit) les rotations de phase proportionnelles à $Q_o y$ de l'onde réfléchie par la cavité par rapport à l'onde de référence pour autant que l'onde de référence ne rencontre aucun élément susceptible d'entraîner des variations de phase trop rapides (élément sélectif).

Dans un spectromètre où K_S est asservi sur la cavité de mesure, ces mêmes rotations de phase fournissent au niveau du phasemètre Ph_S une tension d'erreur qui, mise en série avec la tension réflecteur de K_S réduit l'écart $f - f_o$ tant que l'asservissement est stable. On peut remarquer que le recours à une fréquence HF intermédiaire, dont le but essentiel est l'amélioration de la précision du servo-mécanisme (par réduction du bruit) facilite considérablement la réalisation pratique de l'asservissement (on échappe ainsi aux amplificateurs à liaisons directes)

III) - OBSERVATION DE LA DISPERSION

En régime asservi, l'écart $f_S - f_o$ est pratiquement nul. Cela signifie que toute variation de f_o se traduit par une variation égale de f_S. Il en est notamment ainsi lorsque χ' entraîne f_o : K_S étant asservi, χ' module en fréquence l'onde émise par le klystron. L'observation de χ' nécessite alors la démodulation en fréquence de cette onde. Cette démodulation exige obligatoirement un élément de comparaison stable en fréquence. f_S pourrait être comparée à la fréquence de l'harmonique d'un quartz métrologique (1 846e harmonique d'un quartz à 5 MHz).

On peut aussi et c'est ce qui a été fait, utiliser une seconde cavité dite cavité d'analyse qui transforme, comme il a déjà été dit à propos de l'asservissement du klystron K_S, la modulation de fréquence en modulation de phase. Celle-ci se traduit à la sortie d'un phasemètre Ph_D accordé sur la moyenne fréquence par des variations d'amplitude (à la fréquence de modulation du signal) qui reproduisent la dispersion.

L'observation de la dispersion nécessite qu'une fraction de l'onde, prélevée par un coupleur directif et venant directement de K_S soit dirigée vers la cavité d'analyse. L'onde réfléchie par celle-ci, recueillie par un coupleur directif à 3 db, est mélangée à l'onde locale en D_3.

L'appareillage comprend encore un déphaseur électronique qui règle à $\frac{\pi}{2}$ la valeur du déphasage entre les ondes de moyenne fréquence attaquant Ph_D.
Un servo-moteur, commandé par la composante continue de la tension de sortie de Ph_D, maintient en moyenne la cavité d'analyse (accordable par piston) à l'accord de la cavité de mesure.

Le signal que l'on recueille à la sortie de Ph_D est proportionnel à χ' par un coefficient qui, ne dépendant que de la fraction de puissance dirigée vers la cavité d'analyse, est indépendant de H_I, champ magnétique qui règne dans la cavité de mesure, contrairement à ce qui se produit pour le signal d'absorption qui, lui, est proportionnel à H_I.

Lorsqu'il y a saturation de la résonance magnétique, on observe effectivement une diminution de l'amplitude du signal de dispersion qui est proportionnel à X' : l'introduction d'une telle technique dans des mesures de saturation de la dispersion permet une plus grande précision dans l'analyse des courbes ainsi que nous le montrerons dans la suite.

Remarque

L'appareil est pourvu d'un système permettant de mesurer la fréquence du klystron. Pour cela on génère en bande X l'harmonique d'un quartz à 5 MHz au moyen d'un varactor, l'oscillation du quartz étant précédemment multipliée jusqu'à 100 MHz; le battement après amplification est envoyé sur un fréquencemètre.

CHAPITRE II

Expression et mesure de la sensibilité du spectromètre à faible niveau de puissance incidente

A - Introduction

Le principe et la réalisation du spectromètre ayant été décrit au chapitre précédent, nous entreprenons l'étude théorique et la vérification expérimentale de la sensibilité de notre appareil fonctionnant en absorption et en dispersion pour des niveaux de puissance d'excitation de la cavité de mesure R P E faibles.

Le mot "faible" signifie que les niveaux de puissance, inférieurs à quelques mW, sont tels que le bruit de fréquence de l'oscillateur sera supposé sans effet sur la sensibilité (nous vérifierons au chapitre III que cette hypothèse n'est plus vraie à fort niveau) Après l'analyse théorique de la sensibilité en dispersion (précédée, à titre de comparaison, de l'étude de la sensibilité en absorption) nous mesurerons la sensibilité effective de notre spectromètre et confronterons les résultats aux prévisions théoriques.

B - Expression de la sensibilité du spectromètre

I - Cas du spectromètre conventionnel

Considèrons d'abord un spectromètre conventionnel et rappelons brièvement comment on détermine sa sensibilité théorique en absorption et en dispersion, c'est-à-dire la plus faible valeur de la susceptibilité χ'' ou χ' (que nous noterons χ''_T et χ'_T) qu'il est possible de détecter compte-tenu des performances pratiques. On peut aussi exprimer cette sensibilité en nombre de centres minimum détectables à condition de préciser la nature de la raie de résonance (largeur de raie).

Nous rappelons que l'élément découplant la puissance arrivant sur la cavité de celle qui est réfléchie par elle est, dans notre spectromètre, un circulateur à trois portes (Fig.5). On donne le numéro 1 au bras dans lequel est placé le klystron source, la cavité est placée dans le bras 2, le détecteur dans le bras 3. Le circulateur est caractérisé par une matrice de transfert T que l'on peut écrire

$$T = \begin{vmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} \end{vmatrix}$$

Pour un circulateur idéal

$$S_{12} = S_{23} = S_{31} = 1$$

tous les autres termes étant nuls. En réalité le terme S_{13} n'est jamais nul ; il est appelé terme de fuite puisque $(S_{13})^2$ est égal au rapport de la puissance détectée en 3 à la puissance émise en 1. C'est lui qui détermine l'équilibrage du pont. Le circulateur que nous possédons a un S_{13} voisin de 0,008.

a) Sensibilité en absorption

Le coefficient de réflexion de la cavité peut se mettre sous la forme, lorsque la cavité est à la résonance

$$\Gamma = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} + \frac{2 \alpha j Q_o}{(1 + \alpha)^2} \eta (\chi' - j \chi'')$$

Le signal de R P E produit un coefficient de réflexion supplémentaire

$$\Delta\Gamma = \frac{2\alpha\, q_0}{(1+\alpha)^2}\,(\chi' - j\,\chi'')$$

Le signal produit par la R P E et qui parvient au détecteur est de la forme

$$\Delta\Gamma\; S_{12}\; S_{23}\; (P)^{\frac{1}{2}}$$

quantité très peu différente de $\Delta\Gamma(P)^{\frac{1}{2}}$.

Dans un spectromètre conventionnel comme celui représenté Fig. 2, on choisit la référence, c'est-à-dire l'onde de polarisation des cristaux, de telle façon que l'on ne soit sensible qu'à la partie réelle de $\Delta\Gamma$ et comme $\alpha \# 1$ le signal détecté est proportionnel à

$$q_0 \frac{\eta\chi''}{2}\,(P)^{\frac{1}{2}}$$

Si F_R est le facteur de bruit du récepteur, le signal de bruit est proportionnel, avec le même coefficient de proportionnalité que pour le signal de R P E à $(F_R kT\Delta\nu)^{\frac{1}{2}}$ où k est la constante de Boltzmann, T la température absolue du récepteur et $\Delta\nu$ la bande passante du récepteur. La susceptibilité minimum théoriquement détectable χ''_T est définie par

$$q_0 \frac{\eta\chi''_T}{2}\,(P)^{\frac{1}{2}} = (F_R\, kT\,\Delta\nu)^{\frac{1}{2}}$$

soit

$$\chi''_T = \frac{2}{\eta q_0}\left(\frac{F_R\, kT\,\Delta\nu}{P}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(II, 1)}$$

D'une manière pratique, la sensibilité est exprimée en nombre minimum N_T de centres détectables. Pour cela on écrit que la susceptibilité statique χ_o est liée à N et à χ'' par les relations

$$\chi_o = \frac{\mu_o}{3\,kT} N g^2 \beta_n^2 S(S+1) \quad \text{et} \quad \chi_o = \chi'' \frac{\Delta H}{H}$$

β_n étant le magnéton de Bohr, g le facteur de décomposition spectroscopique, et ΔH la largeur à mi-hauteur,
soit

$$\frac{N}{\chi''} = \frac{3\,kT}{\mu_o g^2 \beta^2 S(S+1)} \frac{\Delta H}{H}$$

et d'après (II, 1)

$$N_T = \frac{6\,kT}{\mu_o \eta Q_o g^2 \beta^2 S(S+1)} \left(\frac{F_R kT \Delta B}{P} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\Delta H}{H}$$

η a été défini comme le rapport $\eta = \dfrac{\int_{V_c} h^2 dv}{\int_{V_c} h^2 dv}$

On appelle coefficient de forme normalisé f la quantité

$$f = \frac{V_c}{V_{eff}} \eta$$

où V_{eff} désigne le volume effectif de l'échantillon défini par

$\int_{V_e} h^2 dv = \frac{h^2}{H_1} V_{eff}$, H_1 étant la valeur maximum du champ magnétique de radio-fréquence à l'endroit de l'échantillon.

On voit immédiatement d'après la définition de f et de η que

$$f = \frac{\int_{V_e} H_1^2}{\int_{V_c} h^2 \, dv}$$

qui ne dépend que de la cavité et non de l'échantillon dès que l'on convient de mettre l'échantillon au voisinage d'un ventre de champ magnétique donné dans la cavité.

b) Sensibilité en dispersion

Le spectromètre fonctionnant en spectromètre conventionnel (Fig. 2), on règle le déphaseur pour que l'onde de polarisation des cristaux (onde de référence) soit en quadrature avec l'onde arrivant sur la cavité. On détecte ainsi le terme en χ' et le même raisonnement que celui qui vient d'être fait montre que le signal est proportionnel à

$$Q_o \frac{\eta \chi'}{2} P^{\frac{1}{2}}$$

avec le même coefficient de proportionnalité que pour l'absorption ; on en déduit donc que :

$$\chi'_T = \frac{2}{\eta Q_o} \left[\frac{F_R kT \Delta\nu}{P} \right]^{\frac{1}{2}}$$

II Cas du spectromètre à démodulation

Revenons maintenant au spectromètre tel qu'il fonctionne, c'est-à-dire avec le klystron source asservi sur la cavité de mesure, la dispersion étant observée après la démodulation de fréquence. Si l'on suppose que le klystron est asservi d'une manière très précise sur la cavité d'analyse, on peut écrire

$$\frac{F_{dB}}{f_o} = \frac{1}{Q_o} \left[\frac{F_R kT \Delta\nu}{P} \right]^{\frac{1}{2}}$$

relation dans laquelle F_{dB} représente l'excursion de fréquence due au bruit filtré dans la bande de fréquence $\Delta\nu$. (le terme F_{dB} sera précisé au chapitre III)

Lorsque le démodulateur est parfait, on voit immédiatement que la susceptibilité χ' est détectable lorsque :

$$\frac{\omega\chi'}{2} \geqslant \frac{F_{dB}}{f_o}$$

d'où

$$\chi'_T = \frac{2}{\omega} \frac{F_{dB}}{f_o} = \frac{2}{\omega_o Q_o} \left(\frac{F_R kT \Delta\nu}{P} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Si maintenant on admet que le récepteur du système de démodulation a un facteur de bruit F_A, il nous faut évaluer le bruit total produit à la fois par ce récepteur et par la modulation de fréquence du klystron dû à l'asservissement.

La modulation de fréquence du klystron $\frac{F_{dB}}{f_o}$ produira après réflexion sur la cavité d'analyse de coefficient de qualité Q_A un bruit de modulation égal à $Q_A^2 \left(\frac{F_{dB}}{f_o} \right)^2 P_A$ P_A étant la puissance qui excite la cavité d'analyse. Les bandes de modulation du signal de dispersion contiennent une puissance donnée par

$$Q_A^2 \left(\frac{\omega\chi'}{2} \right)^2 P_A$$

la valeur de χ'_T est donnée par la condition que cette puissance de signal soit égale à la puissance de bruit :

$$Q_A^2 \left(\frac{\omega\chi'}{2} \right)^2 P_A = Q_A^2 \left(\frac{F_{dB}}{f_o} \right)^2 P_A + F_A kT \Delta\nu$$

et en remplaçant $\frac{F_{dB}}{f_o}$ par sa valeur on obtient

$$X'_T = \frac{2}{\eta} \left[\frac{1}{Q_o^2} \frac{F_R kT\Delta\nu}{P} + \frac{1}{Q_A^2} \frac{F_A kT\Delta\nu}{P_A} \right]^{\frac{1}{2}}$$

ou encore

$$X'_T = \frac{2}{\eta Q_o} \left[\frac{F_R kT\Delta\nu}{P} \left(1 + \frac{Q_o^2}{Q_A^2} \frac{F_A}{F_R} \frac{P}{P_A}\right) \right]^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(II, 2)}$$

On remarque ainsi que si Q_A est beaucoup plus grand que Q_o et si P_A est assez élevée, F_R et F_A ayant évidemment des ordres de grandeur équivalents, la parenthèse contenue dans la relation (II, 2) est peu différente de 1 et l'on a la même sensibilité que dans un spectromètre conventionnel.

C - Mesures de sensibilité à faible niveau [4]

Nos mesures de sensibilité sont faites sur la structure fine d'un échantillon de DPPH dans le benzène et préparé suivant une méthode décrite dans [5]. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- Coefficient de surtension de la cavité de mesure $Q_o = 4,7.10^3$
- Coefficient de surtension de la cavité d'analyse $Q_A = 16.10^3$
- Constante de temps du détecteur synchrone à 420 Hz : 1 sec.
- Puissance hyperfréquence à l'entrée de la cavité de mesure $P = 4$ mW
- Puissance hyperfréquence à l'entrée de la cavité d'analyse $P_A = 3$ mW

La concentration des échantillons est de 2.10^{-6} M. Pour rapporter la sensibilité à une raie unique, il faut savoir que pour une même

quantité le DPPH le rapport de l'intensité des raies le la structure fine à celle du DPPH solide est 1/8 (Théobald). Un résultat voisin de la moyenne des mesures est donné à partir des enregistrements Fig. (6) représentant les dérivées les signaux d'absorption et le dispersion donnés par une solution le 350 mm3.

Le calcul se fait de la manière suivante :

Nombre de centres contenus lans 350 mm3 le la solution :

42.10^{13} centres

Rapport S/B pour une raie unique (× 8) :

En absorption	240
En dispersion	130

Sachant que la largeur d'une raie est 4 gauss, la sensibilité pour une raie le largeur ΔH (en gauss) est alors :

En absorption	4.10^{11} ΔH centres
En dispersion	$7{,}2.10^{11}$ ΔH centres

On voit que la sensibilité mesurée est en gros la même en absorption et en dispersion.

Si par ailleurs les conditions expérimentales suivantes sont réalisées

$$\eta = 0{,}2$$
$$Q_o = 4{,}7.10^3$$
$$P = 4.10^{-3} \text{ Watt}$$
$$\Delta\nu = 1 \text{ Hz}$$
$$\frac{H}{\Delta H} = 3.10^3$$
$$F_R = 15 \text{ db}$$

le nombre minimum le centres (théoriquement observable) est le l'ordre

$$N_T \# 2.10^{11} \Delta H \text{ centres}$$

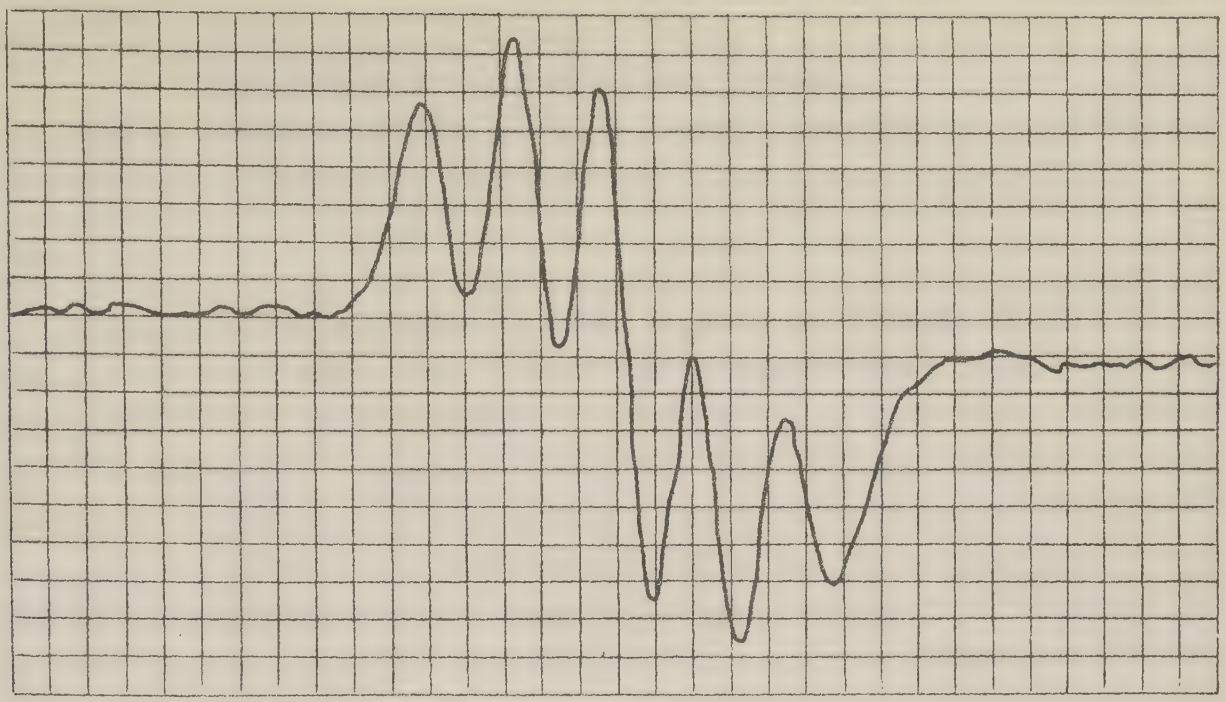


fig. a

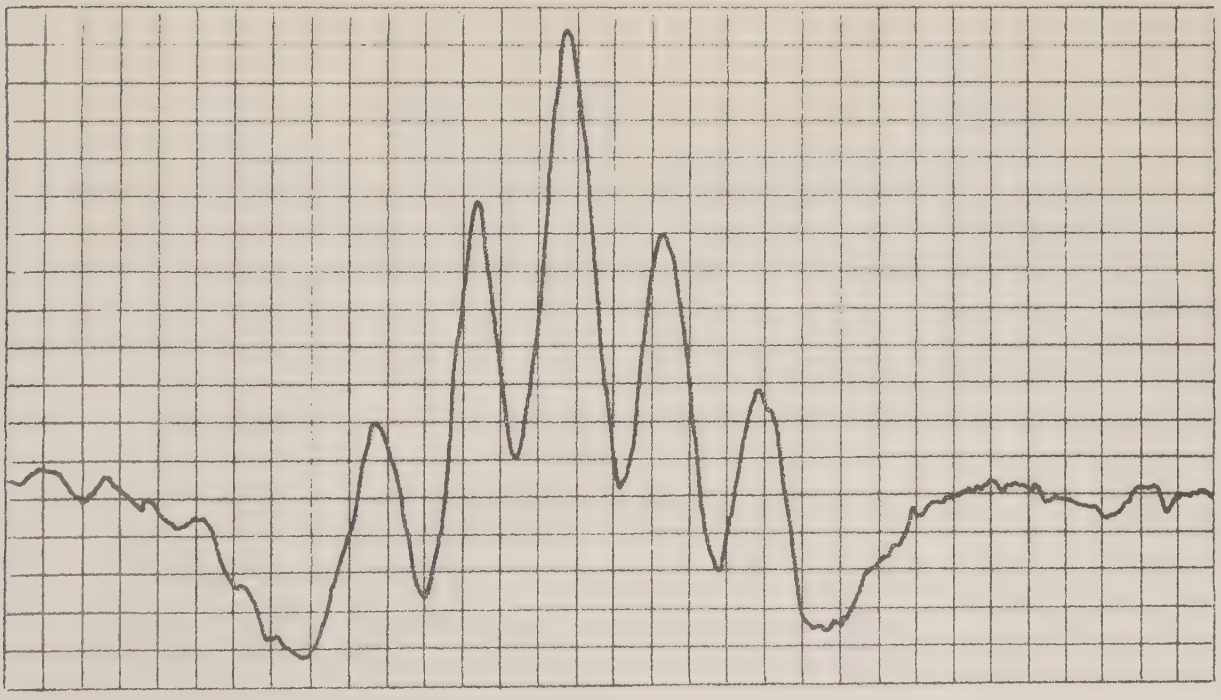


fig. b

Fig. 6

Remarque I

Tel qu'il est notre spectromètre présente une bonne sensibilité. Cette sensibilité évidemment peut être améliorée en utilisant des récepteurs meilleurs que ceux que nous avons (F_R = 15 db)

Remarque II

Les résultats expérimentaux trouvés sont bien de l'ordre de grandeur de ceux attendus. Toutefois la sensibilité pratique est 2 fois moins bonne en absorption et 3 fois moins bonne en dispersion que la sensibilité théorique calculée dans ce chapitre. Le désaccord provient, en partie, et comme nous allons le voir au chapitre III de ce que la puissance P utilisée dans la mesure rapportée ici surtout en ce qui concerne la dispersion est déjà trop importante pour que l'on puisse négliger l'influence du bruit de fréquence propre du klystron (bruit de fréquence résiduel).

CHAPITRE III

Evolution de la sensibilité du spectromètre en fonction de la puissance incidente

---

A - Généralités

La sensibilité d'un spectromètre en fonction de la puissance incidente n'évolue pas en suivant les lois (1) et (2) du chapitre II et nous nous proposons d'en donner les raisons. En ce qui concerne l'absorption, on sait depuis Feher que la courbe de sensibilité réelle s'écarte de la loi (II, 1) et que la sensibilité devient plus mauvaise que prévu par cette loi dès que P atteint quelques mW. Feher constatant que tout désaccord entre la fréquence d'émission du klystron source et la fréquence de résonance de la cavité a pour effet de provoquer une réflexion de la puissance par la cavité donc de produire un bruit d'amplitude, a suggéré que les instabilités de fréquence de K_S devaient être à l'origine de cette perte de sensibilité. Portis, Klein et Teaney [6] précisent cette idée en montrant expérimentalement que, dans leur appareillage, une modulation aléatoire de la fréquence de K_S détériore la sensibilité aux forts niveaux de puissance. Plus récemment Buckmaster et Dering [7] donnent une nouvelle expression de la sensibilité des spectromètres travaillant en absorption en ajoutant un terme à l'équation (II, 1) qui dépend de la valeur de l'écart quadratique moyen δ des fluctuations de fréquence de K_S. D'autre part notre procédé de détection de la dispersion montre de manière évidente que ce sont les fluctuations résiduelles de fréquence du klystron asservi qui limitent la sensibilité de l'appareil en dispersion.

Ces remarques nous ont amené à faire précéder les mesures de sensibilité du spectromètre en fonction de la puissance d'une étude du spectre de fréquence du klystron asservi K_S.

Ce chapitre comprend donc un rappel sommaire sur les spectres des oscillateurs, puis une étude théorique de la sensibilité des spectromètres lorsque l'on tient compte du spectre de fréquence du klystron excitant la cavité résonnante.

Dans la troisième partie, on donne les résultats expérimentaux concernant le spectre du klystron asservi et la sensibilité pratique du spectromètre en absorption et en dispersion pour divers niveaux de puissance du klystron.

Ces résultats pratiques sont ensuite discutés et confrontés aux résultats théoriques.

I - Rappels concernant la théorie du bruit des oscillateurs

Le signal (tension, courant) venant d'un oscillateur peut s'écrire sous la forme :

$$v(t) = A(t) \cos (\omega_o t + \phi (t))$$

$A(t)$ qui représente l'amplitude du signal et $\phi(t)$ qui représente la phase sont deux fonctions aléatoires du temps lentement variables (par rapport à ω_o). Il en est de même pour la fréquence $\dot{\phi} = \frac{d\phi}{dt}$

Généralement, un oscillateur est décrit par :

1°) Le spectre complet de $v(t)$ ou spectre radiofréquence P_{RF} qui donne la répartition de la puissance émise par le klystron autour de la fréquence moyenne d'émission

2°) La densité spectrale de $A(t)$ obtenue après une détection en amplitude de $v(t)$.

3°) La densité spectrale de phase que l'on désigne par $S_\phi(\omega)$ obtenue en envoyant $v(t)$ sur un phasemètre idéal et en faisant l'analyse spectrale de la tension de sortie.

4°) La densité spectrale de fréquence soit $S_{\dot{\phi}}(\omega)$ que l'on peut connaître après une analyse spectrale de la tension de sortie d'un discriminateur idéal. D'une manière précise, nous désignons par ω ou f la fréquence instantanée du klystron, par ω_o ou f_o sa fréquence moyenne d'émission et par Ω et F la fréquence d'observation du signal et du bruit. Lorsque nous étudierons la sensibilité pratique de notre spectromètre la valeur de F sera la fréquence de modulation du champ magnétique et en même temps celle du détecteur synchrone.

On suppose généralement que les excursions de phase sont suffisamment faibles $\left(\overline{(\phi - \overline{\phi})^2} < 1 \text{ rad}^2\right)$ pour que le spectre dû à la fréquence modulante Ω ne se compose que de deux bandes latérales aux fréquences $\omega_o + \Omega$ et $\omega_o - \Omega$. Il vient, F_d représentant l'excursion de fréquence :

$$\phi(t) = 2\pi F_d \int \cos(\Omega t - \varphi_o)\, dt$$

soit

$$\phi(t) = \frac{2\pi F_d}{\Omega} \sin(\Omega t - \varphi) = \delta \sin(\Omega t - \varphi)$$

$\frac{2\pi F_d}{\Omega} = \delta$ est l'indice de modulation. Un phasemètre idéal "détecte" une tension proportionnelle à δ et l'on a : $S_\phi = \frac{\delta^2}{2}$. Comme il est bien connu par ailleurs que le rapport de la puissance contenue dans chacune des bandes de modulation à la puissance P_o de la porteuse est égal à $\frac{\delta^2}{4}$, il vient pour l'expression de la puissance contenue dans les 2 bandes latérales :

$$P(\omega) = \frac{P_o}{2}\left[\frac{\delta^2}{2}(\omega_o + \Omega) + \frac{\delta^2}{2}(\omega_o - \Omega)\right] = \frac{P_o}{2}\left[S_\phi(\omega_o + \Omega) + S_\phi(\omega_o - \Omega)\right]$$

Généralement, il est raisonnable de négliger le bruit d'amplitude de l'oscillateur devant son bruit de phase si bien que $P(\omega) = P_{RF}$. En pratique on change l'origine des fréquences en centrant le spectre sur f_o, la relation précédente devient :

$$P_{RF}(\omega - \omega_o) = \frac{P_o}{2}\left[S_\phi(\Omega) + S_\phi(-\Omega)\right]$$

Les résultats précédents ne sont pas forcément valables pour des fréquences très voisines de la porteuse, fréquences pour lesquelles l'indice de modulation peut être grand.

Cutler et Searle [8] ont donné les relations mathématiques permettant de relier les grandeurs mesurées aux grandeurs caractéris-

sant le spectre de l'oscillateur. On introduit pour cela la fonction d'autocorrélation de la phase $R_\phi(\tau)$ définie par :

$$R_\phi(\tau) = \overline{\phi\left(t+\frac{\tau}{2}\right)\phi\left(t-\frac{\tau}{2}\right)} = \lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_{-\frac{T}{2}}^{+\frac{T}{2}}\phi\left(t+\frac{\tau}{2}\right)\phi\left(t-\frac{\tau}{2}\right)dt \qquad \text{(III,1)}$$

Celle-ci est la transformée de Fourier de S_ϕ soit :

$$S_\phi(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} R_\phi(\tau)\exp -j\omega\tau\,d\tau = 2\int_0^{+\infty} R_\phi(\tau)\cos\omega\tau\,d\tau \qquad \text{(III,2)}$$

$$R_\phi(\tau) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} S_\phi(\omega)\exp j\omega\tau\,d\omega = \frac{1}{\pi}\int_0^{\infty} S_\phi(\omega)\cos\omega\tau\,d\omega$$

On obtient des relations analogues entre $S_{\dot\phi}(\omega)$ et $R_{\dot\phi}(\omega)$.

On passe des relations en ϕ aux relations en $\dot\phi$ grâce à l'égalité

$$S_{\dot\phi}(\omega) = \omega^2 S_\phi(\omega)$$

ainsi que cela résulte de la dérivation puisque dériver dans le domaine temps équivaut à multiplier par $j\omega$.

On peut alors rattacher la variance du spectre de l'oscillateur aux grandeurs expérimentales.

Les variables aléatoires ϕ et $\dot\phi$ étant supposées ergodiques, la variance $\sigma_{\dot\phi}$ de la variable aléatoire $\dot\phi$ est obtenue en prenant la moyenne temporelle sur un temps très long :

$$\sigma^2_{\dot\phi} = \overline{(\dot\phi - \bar{\dot\phi})^2} = \overline{(\dot\phi^2)} \qquad (\bar{\dot\phi} = 0)$$

Pour relier $S_{\dot\phi}(\omega)$ à $\sigma_{\dot\phi}$ on utilise les relations (III,1) et (III,2) dans lesquelles on a remplacé ϕ par $\dot\phi$. On obtient :

$$R_{\dot\phi}(0) = \sigma^2_{\dot\phi} \qquad R_{\dot\phi}(0) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} S_{\dot\phi}(\omega)\,d\omega$$

soit :

$$\sigma_{\dot{\phi}}^2 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} S_{\dot{\phi}}(\omega)\, d\omega \qquad \text{(III, 4)}$$

ou encore d'après (III, 3)

$$\sigma_{\dot{\phi}}^2 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^2 S_{\phi}\, d\omega \qquad \text{(III, 5)}$$

$\sigma_{\dot{\phi}}^2$ est l'aire sous la courbe du spectre de fréquence de l'oscillateur.

Lorsqu'on passe de $\sigma_{\dot{\phi}}$ défini à partir de la pulsation à σ_F défini à partir de la fréquence, cette relation devient :

$$\sigma_F^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} F^2 S_{\phi}(F)\, dF \qquad \text{(III, 6)}$$

On en déduit que la variance de la fréquence instantanée est le second moment du spectre de phase. Dans la suite, nous noterons σ_F par σ .

II - Conséquences pour l'étude du spectre du klystron asservi

Deux grandeurs liées au spectre de fréquence du klystron source asservi nous intéressent particulièrement :

1°) La variance σ des fluctuations de fréquence de K_S

2°) Les fluctuations de fréquence ΔF autour de la fréquence $f_o + F$ de K_S asservi, et dans une bande d'observation $\Delta\nu = 1$ Hz. On suppose que la fréquence moyenne d'émission f_o de K_S coïncide avec la fréquence de résonance de la cavité.

D'après Buckmaster et Dering, la première de ces grandeurs détermine les conditions d'observation de l'absorption aux fortes valeurs de P et nous avons vu que la seconde est directement liée à la sensibilité du spectromètre en dispersion.

D'après la théorie qui précède, la connaissance de la densité spectrale de fréquence $S_{\dot{\phi}}$ nous permet d'atteindre ces deux grandeurs.

La relation (III, 4), écrite pour une bande latérale de modulation prend la forme :

$$4\pi^2 \langle \Delta F^2 \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{2\left(F - \frac{\Delta\nu}{2}\right)}^{2\pi\left(F + \frac{\Delta\nu}{2}\right)} S_\phi^{\cdot}(\Omega)\, d\Omega = S_\phi^{\cdot}(F)\Delta\nu$$

en assimilant le filtre d'observation à un filtre rectangulaire parfait de largeur $\Delta\nu$ et en supposant $S_\phi^{\cdot}$ constant sur la largeur du filtre (Fig. 8a, p. 39').

On obtient donc la relation écrite pour 2 bandes latérales de modulation

$$\langle F_2^2 \rangle = \frac{S_\phi^{\cdot}(F)\Delta\nu}{2\pi^2} \qquad \text{(III, 7)}$$

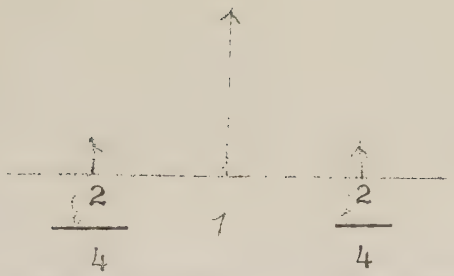
en posant $\langle \Delta F_2^2 \rangle = 2 \langle \Delta F^2 \rangle$

Le spectromètre utilisé en analyseur de spectre nous permet de mesurer les fluctuations $\langle \Delta F^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ et de construire $S_\phi^{\cdot}$ point par point. On détermine alors $\sqrt{}$ par la relation (III, 6).

B - Etude théorique de la sensibilité d'un spectromètre en tenant compte du spectre de fréquence du klystron-source

I Relation fondamentale

La puissance moyenne émise par un oscillateur modulé en fréquence par un signal sinusoïdal de fréquence F se répartit entre la porteuse de fréquence f_o et les bandes latérales de modulation aux fréquences $f_o \pm nF$ (n entier positif) dans une proportion qui dépend de l'indice de modulation δ. δ a été défini par la relation $\delta = \frac{F_d}{F}$ dans laquelle F_d représente l'excursion de fréquence du signal modulant. Lorsque δ est faible ($\delta < 0{,}2$) c'est-à-dire pour des excursions faibles ou de grandes valeurs de la fréquence modulante, on peut négliger les bandes d'ordre supérieur à 1 et la puissance se répartit suivant le schéma ci-après.



Lorsque l'oscillateur est modulé par du bruit, les bandes latérales de modulation forment un spectre continu et F peut prendre toute valeur à partir de zéro. L'oscillateur considéré ici est le klystron-source et la valeur de F qui nous intéresse est celle de la fréquence de modulation du signal de RPE. Nous nous proposons de déterminer la puissance moyenne de bruit de fréquences P_{BF} contenue dans les bandes latérales de modulation $f_o + F$ et $f_o - F$ lorsque ces ondes ont été réfléchies par la cavité de mesure

a) Calcul de la puissance P_{BF}

On considère une cavité de mesure adaptée (cette hypothèse ne change que les valeurs numériques mais non la généralité du raisonnement). Elle résonne à la fréquence moyenne d'émission f_o du klystron. D'après ce que nous avons vu le module du coefficient de réflexion pour une onde de fréquence instantanée f est donné par

$$|\Gamma| = \frac{f - f_o}{f_o} Q_o$$

La valeur du rapport de la puissance instantanée p qui arrive sur la cavité à la puissance instantanée qui en sort P_{BF} en fonction de l'écart $(f - f_o)$ s'écrit :

$$P_{BF} = p\,|\Gamma|^2 = p\,\frac{(f - f_o)^2}{f_o^2}\,Q_o^2$$

La valeur moyenne W_B de la puissance de bruit P_{BF} pour l'ensemble du spectre de fréquence s'écrit :

$$W_B = P\,Q_o^2\,\frac{\overline{(f - f_o)^2}}{f_o^2} = PQ_o^2\,\frac{\delta^2}{f_o^2} \qquad \text{(III, 8)}$$

Introduisons dans cette relation le spectre de fréquence $S_{\dot{\phi}}(F)$ en utilisant la relation (III, 4) ; on obtient

$$V_B = PQ_o^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{S_{\dot{\phi}}(F)}{4\pi^2 f_o^2} dF \qquad \text{(III, 8)}$$

La puissance de bruit P_{BF} de cette onde mesurée dans une bande passante ΔF centrée autour de F vaudra

$$P_{BF} = PQ_o^2 \frac{S_{\dot{\phi}}(F)\,\Delta F}{2\pi^2 f_o^2} \qquad \text{(III, 9)}$$

comptée pour deux bandes latérales de modulation puisque le bruit P_{BF} qui subit l'amplification sélective centrée sur F provient des bandes de modulation aux fréquences $\pm$ F.

On remarquera que cette puissance de bruit est proportionnelle à la puissance d'excitation de la cavité.

On retiendra que l'onde qui transporte cette puissance est en quadrature avec l'onde incidente, c'est-à-dire en quadrature avec un résidu de porteuse réfléchie par la cavité dans l'hypothèse d'une cavité légèrement sous-couplée (ce point est précisé dans la subdivision III du présent paragraphe).

b) Définition d'un indice de modulation pour le bruit

Par analogie avec l'expression de l'indice de modulation lorsque le signal modulant est sinusoïdal, on écrit que l'indice de modulation du bruit de fréquence a pour expression $\delta_{BF} = \frac{F_{dB}}{F}$ où F_{dB} est l'excursion de bruit de fréquence. Pour relier F_{dB}^2 à $\langle \Delta F^2 \rangle$ on peut recalculer l'expression de la puissance P_{BF} en se servant de l'indice δ_{BF} et comparer l'expression de P_{BF} ainsi obtenue à son expression (III, 9). Ce calcul nous montre que l'on doit prendre

$$F_{dB}^2 = 2 \langle \Delta F^2 \rangle = \langle \Delta F_2^2 \rangle$$

Cela signifie que lorsque le moment sera venu d'étalonner le bruit de fréquence du klystron-source en le comparant à l'excursion de fréquence d'un signal $y = F_d \sin 2\pi Ft$, nous dirons que le rapport S/B est égal à 1 lorsque la valeur efficace de l'excursion sera égale à $\langle \Delta F^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$.

II Sensibilité en dispersion

a) Remarque préliminaire : sensibilité d'un spectromètre conventionnel

Considèrons d'abord un spectromètre classique (Fig. 2 - Chap. I) dans lequel on ne démodule pas la fréquence du klystron pour observer la dispersion mais dans lequel on détecte en phase le signal réfléchi par la cavité lorsque la R P E se produit, le déphaseur étant réglé pour que l'onde qui arrive sur la cavité soit en quadrature avec la référence.
Dans ces conditions le bruit P_{BF} sera intégralement détecté et la puissance de bruit totale sera

$$P_B = F_R kT \Delta\nu + P_{BF}$$

F_R étant le facteur de bruit du récepteur recevant la puissance réfléchie par la cavité de mesure.
Pour un tel spectromètre la susceptibilité χ minimum détectable χ'_T sera donnée par (II, 2)

$$\eta \chi'_T = \frac{2}{Q_o} \left(\frac{P_B}{P} \right)^{\frac{1}{2}}$$

d'où

$$\eta \chi'_T = \frac{2}{Q_o} \left[Q_o^2 \frac{S_\phi^*(F)\, \Delta\nu}{2\pi^2 f_o^2} + \frac{F_R kT \Delta\nu}{P} \right]^{\frac{1}{2}}$$

ou encore

$$\frac{Q\lambda'}{2} = \left[\frac{S_{\phi}^{*}(F)\,\Delta\nu}{2\pi^2 f_o^2} + \frac{F_R kT\,\Delta\nu}{Q_o^2\,P}\right]^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(III, 10)}$$

où l'on écrit que le spectre de fréquence est représenté par $S_{\dot{\phi}}^{*}(F)$ pour bien montrer que le klystron n'est pas asservi sur la cavité de mesure.

b) Sensibilité du spectromètre à démodulation

Soit $(P_{BF})_A$ la puissance moyenne du bruit de fréquence, réfléchie par la cavité d'analyse de coefficient de surtension Q_A lorsque celle-ci reçoit la puissance P_A venant du klystron-source. D'après (III, 9) cette puissance a pour expression

$$(P_{BF})_A = Q_A^2 \frac{S_{\phi}(F)\,\Delta\nu}{2\pi^2 f_o^2}\,P$$

celle-ci étant mesurée dans une bande d'observation de largeur $\Delta\nu$ autour de la fréquence F.
Cette puissance s'ajoute à la puissance de bruit du récepteur du système de démodulation donnée par $F_A kT\,\Delta\nu$ pour donner la puissance totale de bruit parvenant au phasemètre de démodulation Ph_S.

$$P_B = Q_A^2 \frac{S_{\phi}(F)\,\Delta\nu}{2\pi^2 f_o^2} P_A + F_A\,kT\,\Delta\nu$$

Le réglage du déphaseur est tel que cette référence est parallèle à la résultante de bandes latérales de modulation.

Soit P_S la puissance du signal contenu dans les bandes de modulation. D'après les résultats du Chapitre I, le signal de R P D se traduit par

$$\Delta f = \frac{\eta}{2} \chi'_T f_o$$

F_{dS} représentant l'excursion de fréquence due au signal, c'est-à-dire la valeur maximum de Δf, on a

$$P_S = Q_A^2 \frac{F_{dS}^2}{f_o^2} P_A = Q_A^2 \left(\frac{\eta}{2} \chi'_T\right)^2 P_A$$

En écrivant que $P_S \geqslant P_B$ on obtient comme au chapitre II la relation permettant d'obtenir χ_T

$$\frac{\eta}{2} \chi'_T = \left[\frac{S_\phi \Delta\nu}{2\pi^2 f_o^2} + \frac{F_A kT \Delta\nu}{Q_A^2 P_A} \right]^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(III, 11)}$$

On trouve que les relations (III, 10) et (III, 11) ont une grande similitude ; toutefois il faut remarquer que dans (III, 10) $S_\phi^*(F)$ désigne le spectre de l'oscillateur libre ou asservi sur une source ou une cavité extérieure, alors que dans la relation (III, 11) $S_\phi(F)$ désigne le spectre de l'oscillateur asservi sur la cavité de mesure.

b) Valeur de $S_\phi(F)$

Nous avons dit dans le chapitre II que la valeur des fluctuations de fréquence résiduelles d'un oscillateur parfait asservi sur une cavité de coefficient de qualité Q_o par l'intermédiaire d'un récepteur de facteur de bruit F dépend de la puissance P excitant la cavité par la relation

$$\frac{F_d^2}{f_o^2} = \frac{2\ \langle \Delta F^2 \rangle}{f_o^2} = \frac{1}{Q_0^2}\ \frac{F_R\, KT\, \Delta\nu}{P}$$

On a donc

$$\frac{S_\phi(F)\ \Delta\nu}{2\pi^2} = \frac{f_o^2}{Q_o^2}\ \frac{F_R KT\, \Delta\nu}{P} \qquad \text{(III, 12)}$$

Par ailleurs nous désignerons par $S_\phi^L(F)$ le spectre du klystron source libre (non asservi) ; on asservit le klystron en fréquence ou en phase sur une référence de grande pureté spectrale pour améliorer le spectre de fréquence de cet oscillateur ; les fluctuations naturelles sont alors divisées par une quantité qui dépend du gain G(F) du système d'asservissement. La théorie des servomécanismes nous apprend [9] que

$$\frac{S_\phi(F)\ \Delta\nu}{2\pi^2} = \frac{S_\phi^L(F)\ \Delta\nu}{2\pi^2\,|1-G|^2} + \frac{f_o^2}{Q_o^2}\ \frac{F_R KT\, \Delta\nu}{P} \qquad \text{(III, 13)}$$

La relation (III, 13) nous montre d'ailleurs que si G était infini, on retrouverait le spectre donné par la relation (III, 12). Malheureusement cette condition n'est pas réalisable dans la pratique : pour maintenir l'asservissement stable, la valeur de G(F) doit être limitée. Dans le cas de notre montage pour lequel le gain croît avec la puissance P, on est obligé de maintenir la valeur de G constante, d'ailleurs égale à la valeur maximum compatible avec un fonctionnement stable du système (voir annexe).

Le premier terme du second membre de la formule (III, 13) devient une constante que nous notons $\frac{S_{\phi}^{\circ}(F)}{2\pi^2 f_o^2}$

c) Relation fondamentale

La relation (III, 11) s'écrit alors :

$$\frac{\eta \chi'_T}{2} = \left[\frac{S_{\phi}^{\circ}(F)\Delta\nu}{2\pi^2 f_o^2} + \frac{F_R kT \Delta\nu}{P Q_o^2} + \frac{F_A kT \Delta\nu}{P_A Q_A^2} \right]^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(III, 14)}$$

Les relations (III, 11) et (III, 14) permettent donc de construire la courbe représentant χ_T en fonction de la puissance incidente lorsque l'on connaît le spectre S_{ϕ} (F) en fonction de la puissance incidente.

Remarque I

Si l'on suppose que l'on fait fonctionner le spectromètre à démodulation en spectromètre conventionnel, c'est-à-dire en asservissant (avec notre servo-mécanisme) le klystron-source sur la cavité d'analyse. On peut écrire :

$$S_{\phi}^{*}(F)\Delta\nu = \frac{S_{\phi}^{\circ}(F)\Delta\nu}{2\pi^2} + \frac{f_o^2}{Q_A^2} \frac{F_A kT \Delta\nu}{P_A}$$

En reportant dans la relation (III, 10) il vient :

$$\frac{\eta \chi'_T}{2} = \left[\frac{S_{\phi}^{\circ}(F)\Delta\nu}{2\pi^2 f_o^2} + \frac{F_R kT \Delta\nu}{P Q_o^2} + \frac{F_A kT \Delta\nu}{Q_A^2 P_A} \right]^{\frac{1}{2}}$$

qui est précisément la formule (III, 14)

Cette coïncidence ne nous étonne pas, les deux montages étant strictement équivalents du point de vue du bruit, l'avantage de notre appareil résidant comme nous l'avons déjà dit et comme nous le verrons au chapitre IV dans la possibilité d'obtenir directement χ' et non $\chi'\sqrt{P}$.

C'est la relation (III, 14) que nous allons confronter avec l'expérience dans la troisième partie de ce chapitre.

Remarque II

Quand le troisième terme de la relation (III, 14) est négligeable ($\mathcal{L}_A$ suffisamment grand) on voit que χ'_m tend lorsque la puissance P augmente vers χ'_{TH} tel que

$$\frac{\eta}{2}\ \chi'_{TH} = \left[\frac{S^{\circ}_{\phi}\ \Delta\nu}{2\pi^2 f_o^2}\right]^{\frac{1}{2}}$$

III Sensibilité en absorption

a) Remarques intitales

Nous avons dit au début de cette étude que la puissance de bruit P_{BF} donnée par la relation (III, 9) correspond à une onde purement modulée en fréquence et c'est la raison pour laquelle nous disons puissance de bruit de fréquence. On peut s'en rendre compte aisément en considérant la représentation graphique (Fig. 7a) d'une onde modulée en fréquence. La cavité étant très près de l'adaptation, son coefficient de réflexion s'écrit $\Gamma = -j\mathcal{L}_o \frac{F}{f_o}$.

Après réflexion sur la cavité, les bandes latérales de modulation subissent par rapport à l'o de réfléchie un déphasage de - 90° pour la bande supérieure et de + 90° pour la bande inférieure, et l'on a encore ainsi qu'on peut le voir sur la Fig. (7a) une onde modulée en fréquence. Or on sait qu'au niveau du phasemètre qui permet de détecter l'absorption, la référence est parallèle à ce qui reste de la porteuse : dans ces conditions, la puissance P_{BF} n'est pas détectable et la relation (II,1)

$$\chi''_{\Delta} = \frac{2}{\eta\ \mathcal{L}_o}\left[\frac{P_{BF}\ \Delta\nu}{P}\right]^{\frac{1}{2}}$$

devrait rester valable.

En réalité tous les expérimentateurs savent que la sensibilité d'un spectromètre (et le nôtre n'y fait pas exception) se détériore quand la puissance augmente et Portis et ses collaborateurs [6] ont clairement montré que le bruit de fréquence en était la cause. Buckmaster et Dering [7] ont rattaché ce phénomène à la variance σ des fluctuations de fréquence (définie au début du chapitre). Cette théorie que nous ne voulons pas reprendre ici utilise la puissance moyenne contenue dans toutes les bandes de modulation du spectre de fréquence, puissance que nous avons désigné par J_B et qui est donnée par la relation (III,8). Ces auteurs admettent que la densité spectrale de ce bruit est constante sur un intervalle de l'ordre de 6 σ, que toute la puissance de bruit est répartie sur cet intervalle, et que cette puissance apparaît entièrement en bruit d'amplitude. Partant de la puissance moyenne de bruit

$$W = \frac{a_o^2}{4} \frac{\sigma^2}{f_o^2} P$$

obtenue à la sortie d'un pont à Te magique (facteur 4), ils écrivent donc qu'au facteur de bruit du récepteur s'ajoute le facteur de bruit

$$F_R^2 = \frac{a_o^2}{4} \frac{\sigma^2}{f_o^2} \frac{P}{6\sigma kT}$$

Le raisonnement de Buckmaster et Dering nous paraît incorrect pour plusieurs raisons ; tout d'abord le bruit de fréquence, nous l'avons dit ne se retrouve pas, du moins en première approximation, en bruit d'amplitude lorsque le spectromètre est sensible à l'absorption ; d'autre part la grandeur importante est le bruit de fréquence centré autour de F, fréquence de modulation du champ magnétique : c'est donc le terme $S_{\phi}(F)$ qui doit intervenir et non pas la fréquence moyenne ; enfin il n'y a aucune raison de considérer la

le spectre de fréquence comme uniforme et nous verrons plus loin qu'il ne l'est pas. D'ailleurs un calcul du facteur de bruit supplémentaire F" introduit par Buckmaster et Dering conduit au résultat $F'' \simeq 10^8$ en prenant $\sigma = 50$ Hz (§ CII) alors que l'on mesure dans notre appareillage un facteur de bruit supplémentaire de l'ordre de 10^3.

Si l'on admettait comme Buckmaster et Dering que la puissance du bruit de fréquence est entièrement détectable quand le spectromètre est sensible à l'absorption, la formule qui donne la sensibilité limite serait la même que celle que l'on a obtenu en dispersion (en négligeant le terme $\frac{F_A kT \Delta\nu}{P_A Q_A^2}$). Comme nous le verrons dans les résultats expérimentaux, la sensibilité en absorption est meilleure que ne l'indique une relation identique à celle de la dispersion ce qui signifie que le terme P_{BF} joue alors un rôle atténué.

Nous avons essayé de rendre compte de ce phénomène en considérant l'influence que peut avoir sur la détectabilité de ce bruit l'existence d'un écart quadratique moyen de fréquence σ .

b) Etude de la détectabilité du bruit P_{BF}

Sur la figure (7 b) est représentée la référence de la détection en phase symbolisée par le vecteur $\vec{L}$, ainsi que le vecteur $\vec{R}$ qui symbolise la très petite onde réfléchie par la cavité de mesure (cavité très près de l'adaptation). Le signal correspondant au bruit est symbolisé par le vecteur $N = N_o \cos 2\pi Ft$, résultante des deux bandes latérales de modulation. Il est normal à $\vec{R}$ et l'on a

$$N_o = Q_o \left[\frac{S_\phi(F)\,\Delta\nu}{2\pi^2 f_o^2} P \right]^{\frac{1}{2}}$$; N dans ces conditions n'est pas détecté.

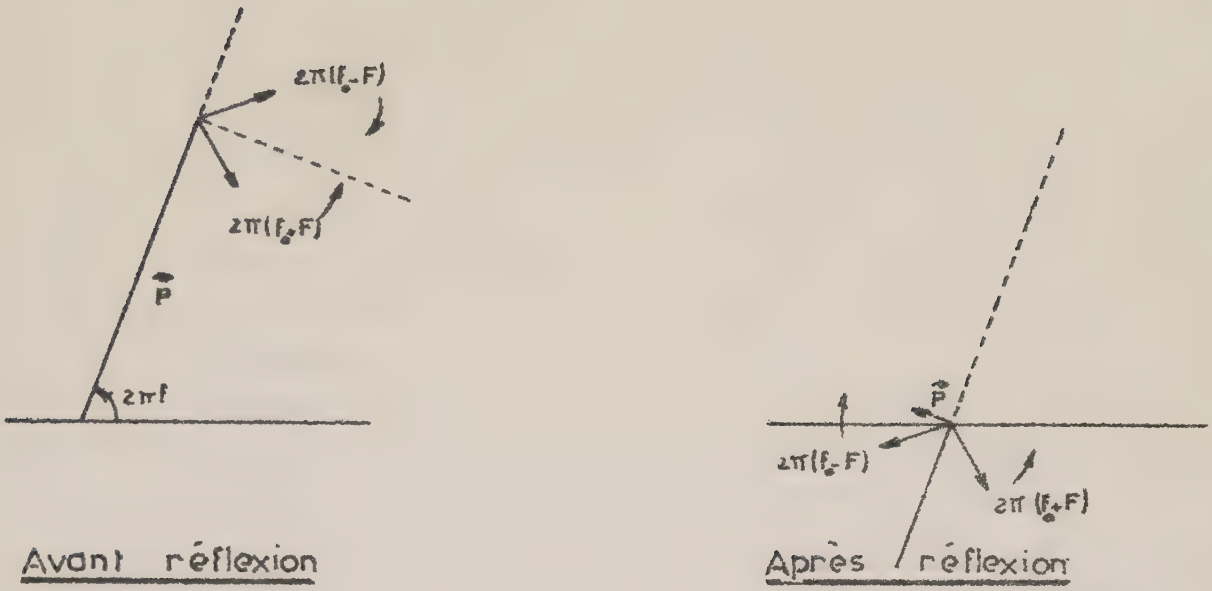

$2\pi(f_o - F)$
$2\pi(f_o + F)$
$\vec{P}$
$2\pi f$
Avant réflexion
$\vec{P}$
$2\pi(f_o - F)$
$2\pi(f_o + F)$
Après réflexion

fig. 7a

$\vec{L}$
$\vec{N}$
$\vec{R}$
$\vec{L}$
$2\pi(f_o + F)$
$\vec{N}$
θ
φ
$\vec{R}$
$2\pi(f_o - F)$

fig 7b

Toute variation de la fréquence instantanée d'émission f du klystron source par rapport à la fréquence de résonance f_o de la cavité provoque un déphasage φ de l'onde réfléchie par rapport à la référence donc une rotation des vecteurs $\vec{R}$ et $\vec{N}$ par rapport à $\vec{L}$. Comme en général l'angle φ est petit sauf au voisinage très immédiat de l'adaptation, il semble que le bruit de fréquence dont l'amplitude est représentée par la projection de $\vec{N}$ sur $\vec{L}$ reste inobservable. Cependant le même phénomène c'est-à-dire les déplacements continuels de f par rapport à f_o a pour résultat de déplacer les bandes de modulation par rapport à f_o. Si l'on suppose que la bande inférieure de modulation, dont la fréquence est égale à $f_o - F$, reste égale pendant quelques instants à la fréquence f_o, la bande de modulation supérieure a alors (Fig. (7 b)) une amplitude égale à N_o et la résultante $\vec{N}$ est confondue avec elle : le bruit de fréquence alors réapparaitraît entièrement en bruit d'amplitude.

Il s'agit là d'un cas extrême et la réalité est que l'on ne détecte qu'une fraction de N_o qui dépend de l'excursion moyenne de la fréquence instantanée, c'est-à-dire de la variance des fluctuations de fréquence δ . Plus précisément la puissance détectable est égale à $N_o^2 \overline{\cos^2 \theta}$, θ étant l'angle entre les vecteurs $\vec{L}$ et $\vec{N}$ (Fig. 7b) ; on pose $\overline{\cos^2 \theta} = \xi$. Le calcul de ξ est compliqué. Par ailleurs la valeur de δ dont dépend ξ est déterminée principalement par les fluctuations lentes et les dérives très mal déterminées. Dans ces conditions nous nous contenterons de dire que ξ est une fonction de δ telle que

$$0 \leqslant \xi \leqslant 1 \qquad\qquad \xi = 0 \text{ pour } \qquad \delta = 0$$

La puissance ainsi détectée a pour valeur

$$\xi P_{BF} = \xi Q_o^2 \frac{S_\varphi^{\cdot}(F)\,\Delta\nu}{2\pi^2 f_o^2} P$$

c) Calcul de la sensibilité en absorption

Le bruit total est le bruit

$$P_B = F_R\, kT\, \Delta\nu + \sum P_{BF}$$

et l'on sait que (chapitre II)

$$\eta\, \chi''_T = \frac{2}{Q_o}\left(\frac{P_B}{P}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(III, 15)}$$

soit

$$\eta\, \chi''_T = \frac{2}{Q_o}\left[\frac{F_R kT\, \Delta\nu}{P} + \sum Q_o^2\, \frac{S_\phi(F)\, \Delta\nu}{2\pi^2 f_o^2}\right]^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(III, 15')}$$

$\dfrac{S_\phi(F)\Delta\nu}{2\pi^2 f_o^2}$ est donné par la relation (III, 13)

$$\frac{S_\phi(F)\,\Delta\nu}{2\pi^2 f_o^2} = \frac{S_\phi^\circ(F)\Delta\nu}{2\pi^2 f_o^2} + \frac{1}{Q_o^2}\,\frac{F_R kT\,\Delta\nu}{P}$$

La relation (III, 15) s'écrit par conséquent

$$\eta\, \chi''_T = 2\left[\frac{F_R kT\,\Delta\nu}{Q_o^2\ P}(1 + \sum\ ) + \sum \frac{S_\phi^\circ(F)\Delta\nu}{2\pi^2 f_o^2}\right]^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(III, 16)}$$

puisque $\sum$ est le carré d'une grandeur aléatoire.

A basse puissance la comparaison de la relation (III,16) avec la relation analogue, obtenue en dispersion et donnée par la relation :

$$\eta \chi'_T = 2 \left[\frac{S^o_\phi (F) \Delta\nu}{2\pi^2 f_o^2} + \frac{F_R k T \Delta\nu}{Q_o^2 P} \right]^{\frac{1}{2}}.$$

dans laquelle on a négligé les termes relatifs à la démodulation, montre que

$$\frac{\chi''_T}{\chi_T} = (1 + \xi)^{\frac{1}{2}}$$

A forte puissance, la relation (III,16) montre que l'absorption tend vers une limite χ''_{TM} donnée par

$$\frac{\eta \chi''_{TM}}{2} = \xi^{\frac{1}{2}} \left(\frac{S^o_\phi (F) \Delta\nu}{2\pi^2 f_o^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

On a alors :

$$\frac{\chi''_{TM}}{\chi_{TM}} = (\xi)^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(III,17)}$$

Cette étude théorique montre donc que la sensibilité doit être moins bonne en absorption qu'en dispersion à faible puissance, mais meilleure aux fortes puissances. Théoriquement, les sensibilités sont égales pour

$$\frac{F_R\, kT\, \Delta\nu}{Q_o^2\, P} = \frac{1 - \xi}{\xi} \frac{S^o_\phi (F) \Delta\nu}{2\pi^2 f_o^2} \qquad \text{(III,18)}$$

Remarque :
Nous avons négligé dans cette étude le bruit propre des cavités

C - Résultats expérimentaux

Les relations (III, 11), (III, 14) et (III, 16) montrent que la vérification expérimentale passe d'abord par la détermination de $S_{\dot{\phi}}(F)$; en particulier on s'assurera que $S_{\dot{\phi}}(F)$ a l'allure prévue par la loi (III, 13) lorsque la puissance P varie.

I.) Détermination de $S_{\dot{\phi}}(F)$

Les méthodes de mesure de la stabilité à court terme d'une source micro-onde ont été décrites par plusieurs auteurs et nous voudrions montrer très rapidement que notre manière de procéder s'inscrit dans le cadre général de ces méthodes.

Pour situer plus précisément notre appareillage dans la grande famille des analyseurs de spectre, nous nous reportons au schéma le plus général d'un analyseur de spectre pour source micro-onde donné par Grauling et Healey [10] et que nous reproduisons Fig. 8b : la ressemblance avec notre propre appareillage est évidente.

Grauling et Healey distinguent deux manières de faire travailler le détecteur :

- En détecteur "I" quand référence et signal sont en phase
- En détecteur "Q" quand référence et signal sont en quadrature

On voit que notre spectromètre rentre dans la catégorie des analyseurs de spectre à détecteur "Q" pour sa voie "dispersion" et qu'il est encore un analyseur de spectre mais à détecteur "I" pour sa voie "absorption". Les auteurs signalent cependant la supériorité du montage "Q" sur le montage "I" ce que l'on sait déjà. Remarquons que l'appareil de Grauling et Healey est utilisé pour étudier des spectres de fréquence dans des régions assez éloignées de la porteuse:

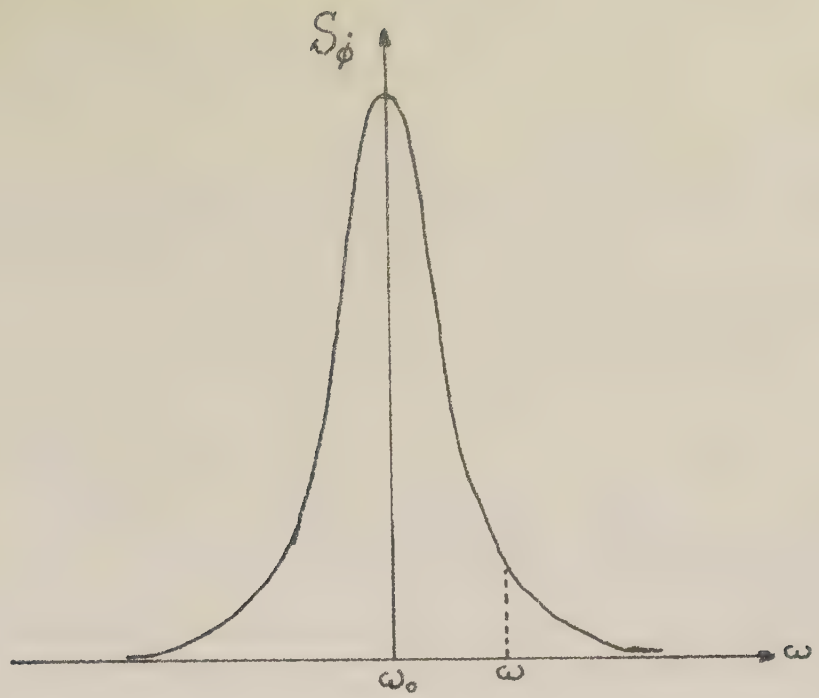

S_ϕ
ω_o
ω
ω

Fig : 8 a

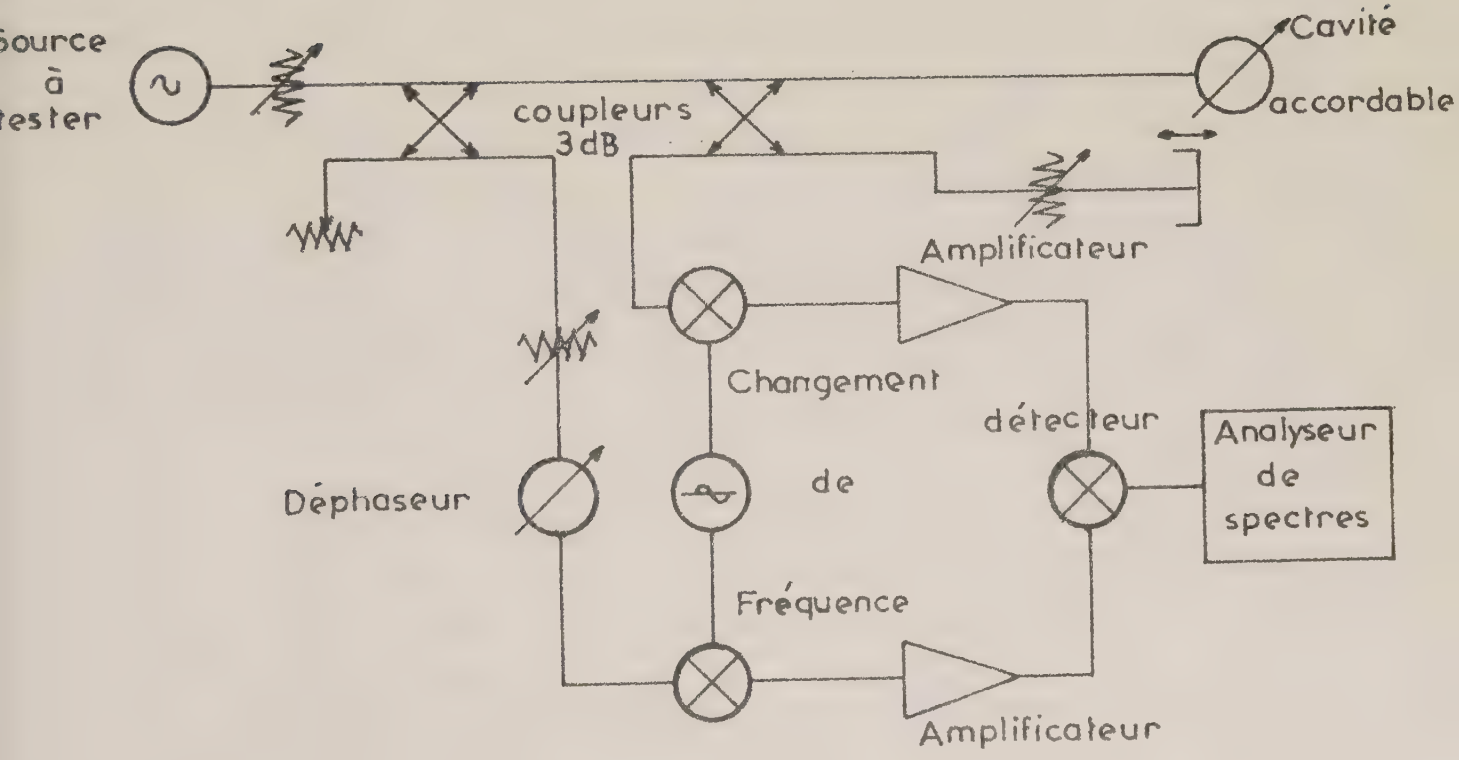

Source
à
tester
Cavité
accordable
coupleurs
3dB
Amplificateur
Changement
de
Fréquence
détecteur
Déphaseur
Analyseur
de
spectres
Amplificateur

Fig: 8 b

Cette mise au point étant faite, nous allons procéder à la mesure du spectre $S_{\dot{\phi}}$ de K_S asservi.

Pour construire le spectre, on mesure le terme $\langle \Delta F^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ correspondant à une bande latérale de modulation et pour différentes fréquences F, lorsque la largeur du filtre explorant le spectre de fréquence de K_S est de 1 Hz.

Nous utilisons le spectromètre en analyseur de fréquence. Pour cela le bruit de fréquence de K_S est détecté au moyen du système propre à l'observation de la dispersion réglé pour observer la dispersion (règlage du déphaseur). Le bruit, vu à travers le "lock-in" accordé sur la fréquence F est détecté ensuite linéairement, avec une bande passante globale de 1 Hz. La sensibilité du réflecteur du klystron à la modulation de fréquence étant au préalable déterminée, on peut étalonner en fréquence tout signal détecté par le lock-in en appliquant au réflecteur un certain niveau de signal sinusoïdal venant du lock-in donc à la fréquence d'observation. La précision de la mesure est variable suivant la valeur de F. Elle dépend surtout de l'indétermination avec laquelle est connue la largeur et la forme du filtre d'observation. Pour des fréquences supérieures à 20 H z, la mesure est facile et relativement précise : précision de 3 %. Pour l'intervalle (2 H z - 20 Hz) on est obligé de corriger le résultat des mesures pour tenir compte du rétrécissement important de la bande passante du lock-in (de Q = 25). Pour cet intervalle de fréquences et pour améliorer la précision, une série de mesures a été faite avec un filtre de Q plus faible (Q =4) Pour l'intervalle (2 Hz, 20 Hz) la précision est de 20 %. Nous n'avons fait aucune mesure en-dessous de 2 Hz. Il va de soi que les mesures aux très basses fréquences ont été faites la cavité d'analyse étant non asservie.

La valeur de la sensibilité A du réflecteur du klystron à la modulation de fréquence obtenue par comptage du battement klystron-harmonique d'un quartz à 5 MHz est connu à 1/100 près (A = 5,2 MHz/V)

On obtient ainsi les courbes de la Fig. (9) représentant $\langle \Delta F^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ en fonction de F pour deux niveaux de puissance P = 510 mW et P = 4 mW et lorsque le klystron est libre.

On passe ensuite à $S_\phi^\cdot(F)$ par la relation (III, 7).

Choisissant la valeur de F égale à 420 Hz nous avons mesuré le bruit de fréquence pour différentes valeurs de la puissance P et construit alors la courbe représentant l'évolution du spectre en fonction de P. Cette courbe est tracée sur la Fig. (10).

II) Evaluation de la variance σ pour P_{max}

Nous avons tenté la mesure de σ pour la valeur maximum de P (σ est une fonction décroissante de P) dans le but de connaître entre quelles valeurs peut varier la fréquence instantanée f du klystron asservi : nous avons supposé en effet au § (B, III, b) de ce chapitre que cette expression pouvait atteindre plusieurs centaines de Hz et nous aimerions nous en assurer.

Pour faire cette mesure nous avons considéré deux intervalles de fréquence F : l'un allant de 2 Hz à l'infini, l'autre comprenant les fréquences inférieures à 2 Hz.

La contribution à σ^2 des fréquences du premier intervalle se calcule à partir de la relation suivante que l'on déduit de la relation (III, 4) :

$$\sigma^2 = 2 \int_0^\infty \frac{S_\phi^\cdot(F)}{4\pi^2} dF$$

en bornant inférieurement l'intervalle d'intégration à la valeur 2 Hz.

Nous avons donc construit la courbe $\frac{S_\phi^\cdot(F)}{4\pi^2}$ pour P = 510 mW (Fig. (9)') à partir de la courbe correspondante de la Fig. 9 et

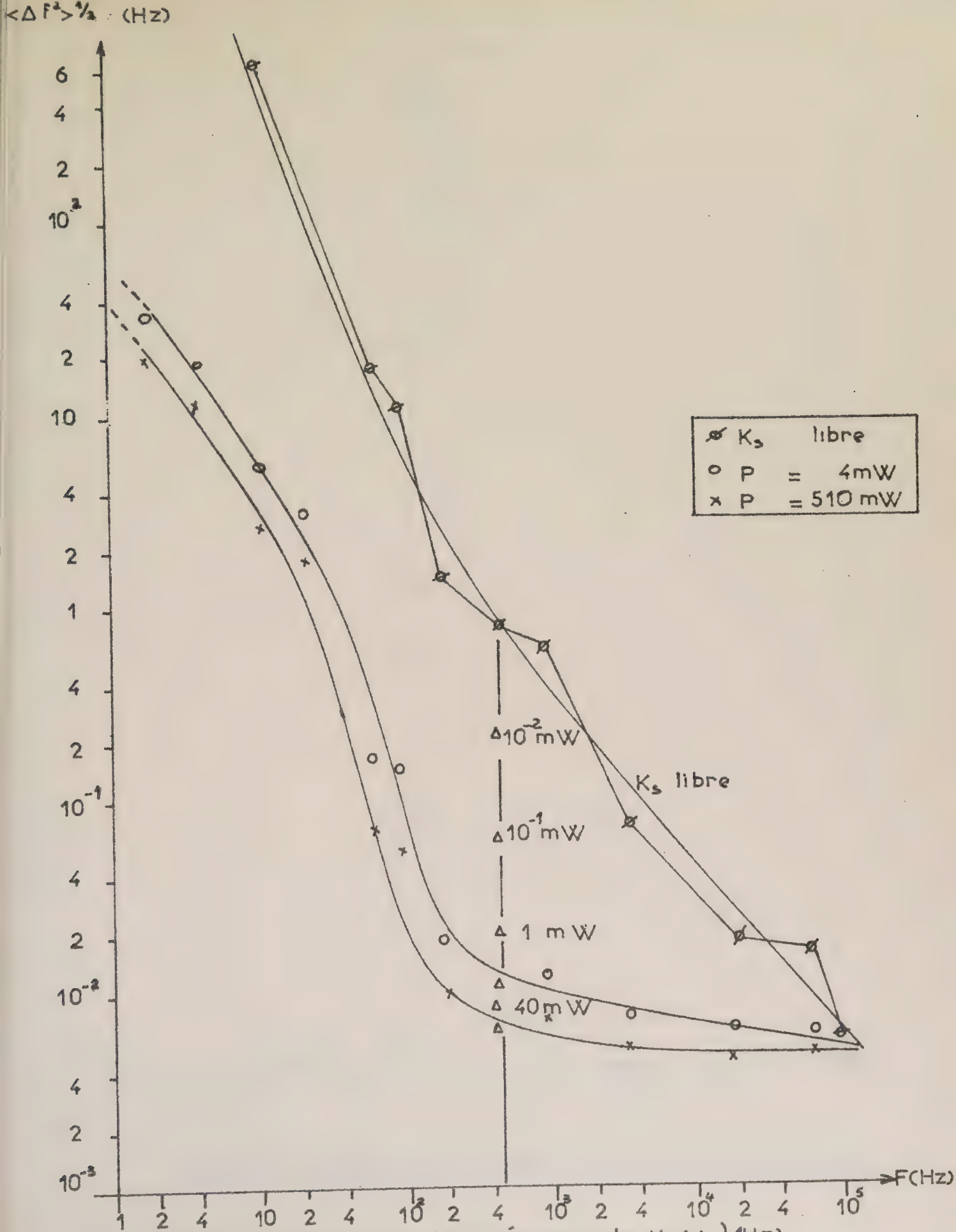


Fig: 9 Fluctuations de Fréquence de K_s ($\Delta\nu$ 1Hz)

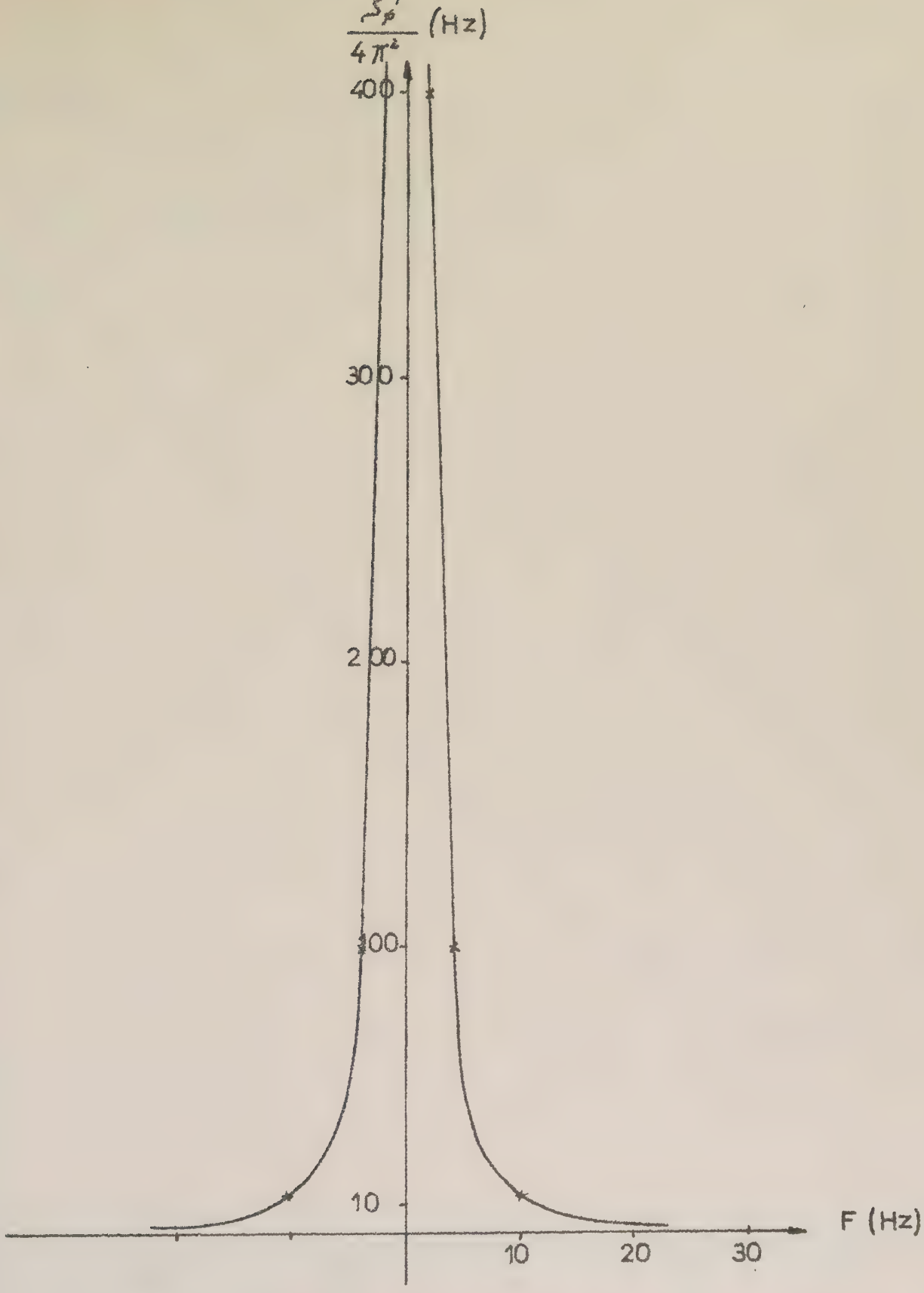


fig. (9) Spectre de fréquence de Ks asservi (P_s 0,51 W)

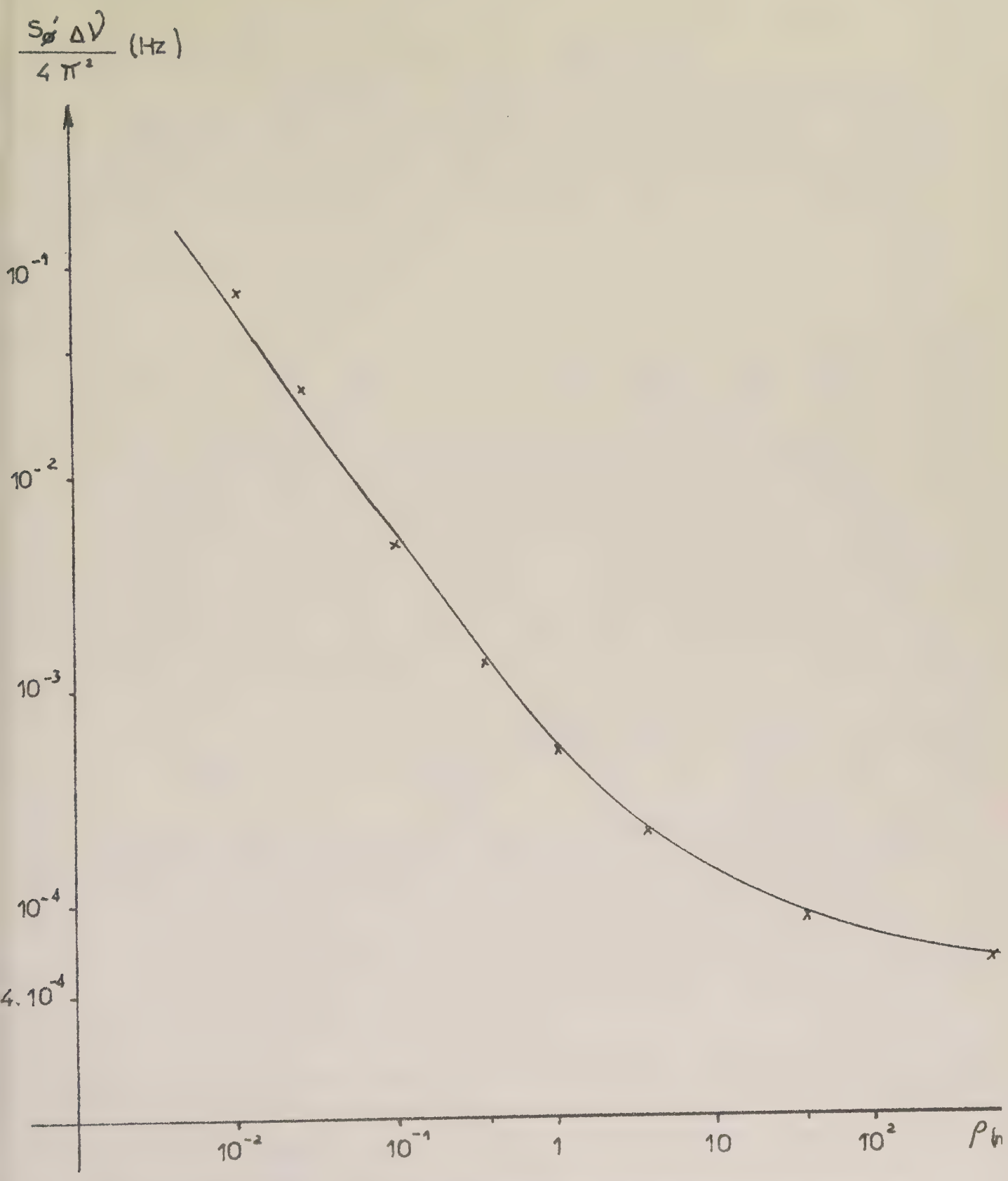


Fig. 10 Evolution du Spectre de fréquence en fonction de P_h

nous avons procédé à une intégration graphique.

Par ailleurs Bosch et Gambling [11] ont montré que le bruit de fréquence d'un klystron réflexe décroissait comme exp - F dès que $F > 1$ MHz si bien que l'on peut, en commettant une erreur négligeable, limiter l'intégration à l'intervalle 2 Hz - 1 MHz. Nous avons trouvé

$$\Delta = 45 \text{ Hz}$$

La détermination de $S_{\dot{\phi}}(F)$ pour $F < 2$ Hz est difficile et imprécise. On tombe très vite dans le domaine des dérives et alors $S_{\dot{\phi}}(F)$ peut prendre des valeurs très grandes. Comme malgré tout les dérives contribuent pour une part appréciable à la grandeur du terme ξ, elles ne sauraient être négligées. En utilisant le battement du klystron avec l'harmonique d'un quartz et en le comptant on a pu observer des variations lentes de fréquence de plusieurs centaines de Hz se produisant en des temps de l'ordre de la minute; dans ces conditions la variance totale peut être de plusieurs fois supérieure à celle qui vient d'être calculée.

III Sensibilité en dispersion

Ayant déterminé $\dfrac{S_{\dot{\phi}}(F)}{4\pi^2}$ en fonction de P pour la valeur F de la fréquence d'observation (Fig. 10), la relation (III, 14) nous permet de tracer la courbe de variation de $\eta X'_T$ en fonction de P

$$\eta X'_T = 2\left[\frac{S_{\dot{\phi}}(F)\,\Delta\nu}{Q_o^2\, 2\pi^2 f_o^2} + \frac{F_A\, kT\, \Delta\nu}{Q_A^2\, P_A}\right]^{\frac{1}{2}}$$

Il s'agit là d'une courbe "pseudo-théorique" puisque $S_{\dot{\phi}}(F)$ est déterminée expérimentalement. En réalité nous avons construit Fig. (11) un réseau de courbes correspondant à différentes valeurs de P_A (puissance incidente sur la cavité d'analyse) compte tenu de la valeur de $F_A = 15$ db et de celle de $Q_A = 16.10^3$.

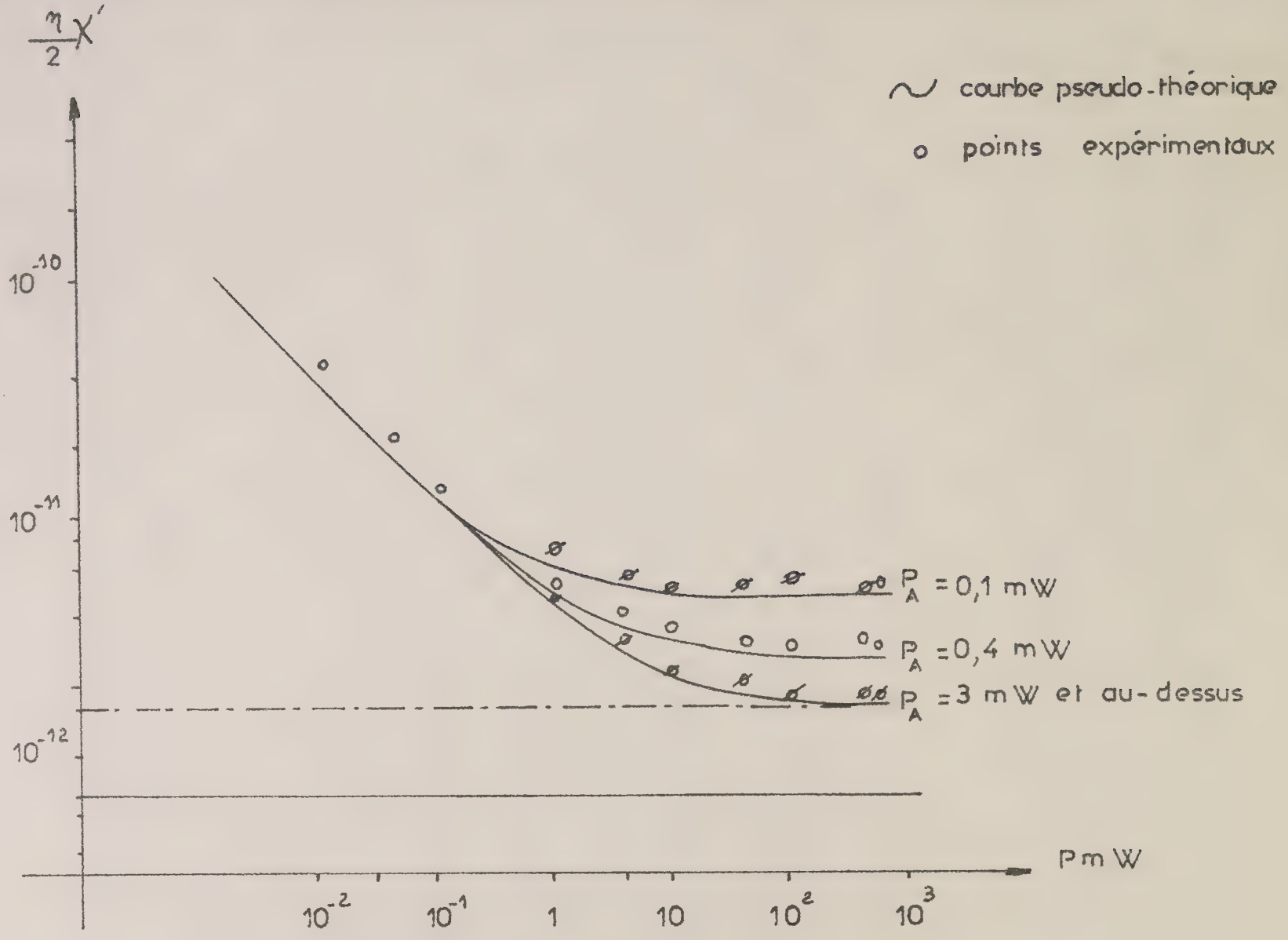


Fig. 11 · Sensibilité en Dispersion

Puis nous avons placé nos points expérimentaux. Pour cela nous avons exprimé $\eta\chi'_T$ en nombre de centres en mesurant le rapport signal/bruit donné par un échantillon de DPPH présentant une raie unique et contenant 6.10^{13} centres : $\eta\chi'_T$ correspond évidemment à S/B = 1. On convertit ensuite $\eta\chi_T$ exprimé en nombres de centres N en $\eta\chi'_T$ exprimé en unités relatives par la relation

$$\frac{\Delta F}{F} = \frac{\eta\chi'}{2} = 3 \times 10^{-24} N$$

En fait nous avons effectué trois séries de mesures pour les trois valeurs de P_A retenues pour construire les trois courbes "pseudo-théoriques".

La confrontation des résultats expérimentaux et des courbes "pseudo-théoriques" est satisfaisante compte-tenu de l'imprécision,

- dans l'évaluation du rapport signal/bruit
- dans la détermination du nombre de centres

Ce qui mérite d'être noté, c'est l'allure parallèle des courbes "pseudo-théoriques" et expérimentales.

IV Résultats expérimentaux sur l'absorption

Nous avons tout d'abord représenté Fig. (12) le rapport signal/bruit donné par un échantillon de DPPH lorsque l'on observe l'absorption en détection synchrone et en détection homodyne (de la moyenne fréquence. Le passage du premier mode de détection au second produit une perte de sensibilité égale à un facteur 2 sur le signal pour les faibles valeurs de P et d'un facteur beaucoup plus important pour les fortes valeurs de P. le gain du facteur 2 en détection synchrone est dû à l'électronique (détection) et on peut admettre que le gain aux fortes puissances est dû au fait que compensant entièrement la porteuse, on élimine en grande partie le bruit d'amplitude du klystron.

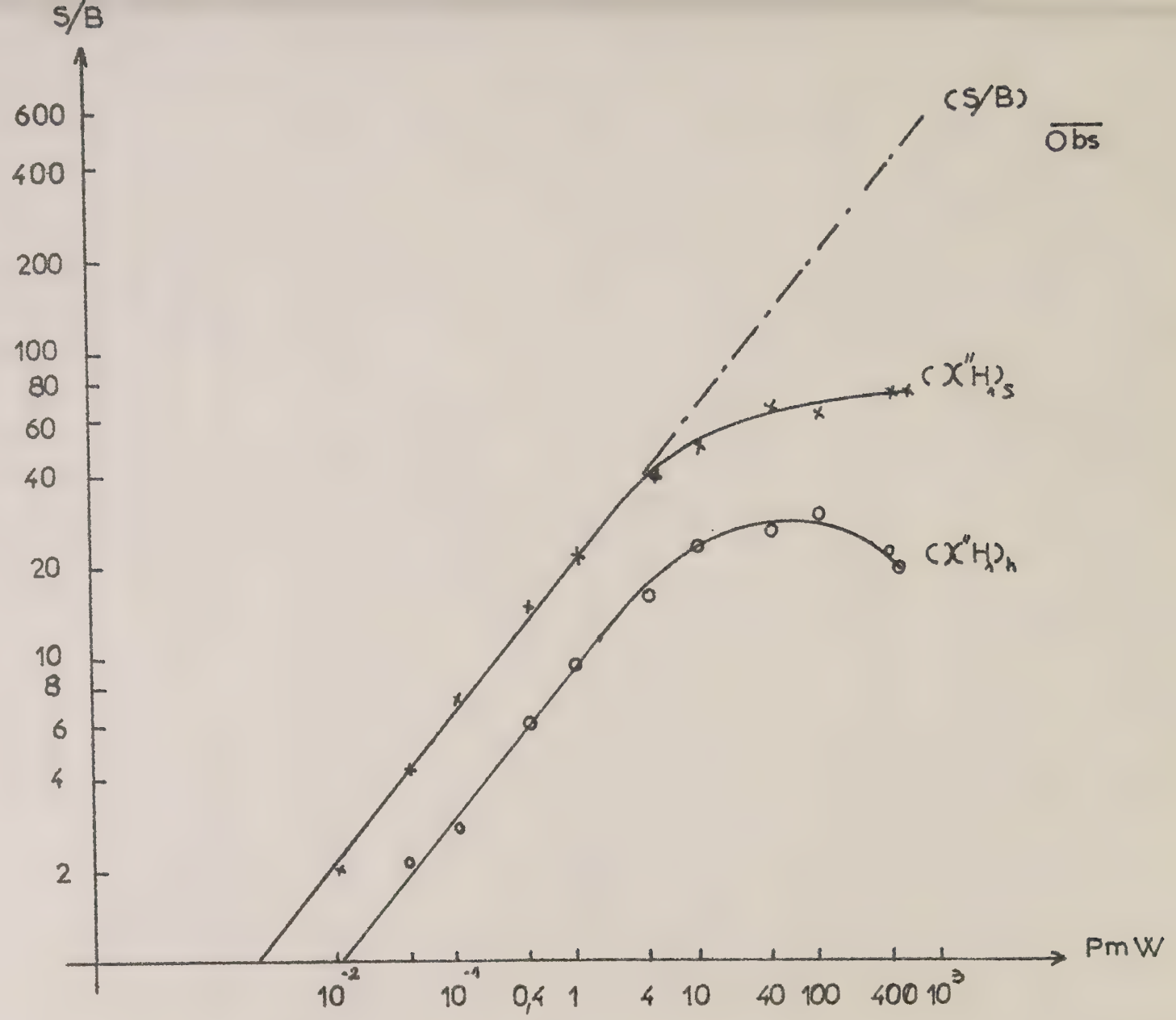


Fig :12 SENSIBILITE EN ABSORPTION : × Détection synchrone
o Détection homodyne

Cette comparaison entre les deux modes de détection étant faite, nous reprenons l'étude expérimentale de l'appareil détectant d'une manière synchrone l'absorption. Il ne nous est pas possible ici de tracer la courbe "pseudo-théorique" qui correspond à la relation (III, 16) puisque nous ne connaissons pas la valeur de ξ. Nous avons donc construit sur la Fig. 13 la courbe (a) qui représente la grandeur expérimentale $\frac{\alpha(\nu)}{\xi}$ les points étant déterminés comme en dispersion. Nous constatons que cette courbe tend bien vers une asymptote aux fortes valeurs de P conformément aux prévisions théoriques.

Pour déterminer ξ nous avons tracé la courbe expérimentale (d) représentant le spectre $S_\phi^\bullet(F)$ en fonction de P soit

$$\left[\frac{S_\phi^\bullet(F)\,\Delta\nu}{2\pi^2 f_o^2}\right]^{\frac{1}{2}}$$

qui comme on le sait tend également vers une asymptote

$$\left[\frac{S_\phi^\circ(F)\,\Delta\nu}{2\pi^2 f_o^2}\right]^{\frac{1}{2}}$$

D'après la relation (III, 17) les ordonnées de ces asymptotes sont dans un rapport $\xi^{\frac{1}{2}}$. On lit sur la Fig. 13 que $\xi^{-\frac{1}{2}} = 2{,}3$ soit $\xi = 1/5$.

On constate que les courbes (a) et (d) qui divergent aux fortes puissances tendent à se confondre dès que P est inférieur à 1 mW. Ce point est précisément le point d'intersection de ces deux courbes prévu théoriquement par la relation (III, 18)

$$\frac{F_R\, kT\, \Delta\nu}{Q_o^2\, P} = \frac{1-\xi}{\xi}\,\frac{S_\phi^\bullet(F)\,\Delta\nu}{2\pi^2 f_o^2}$$

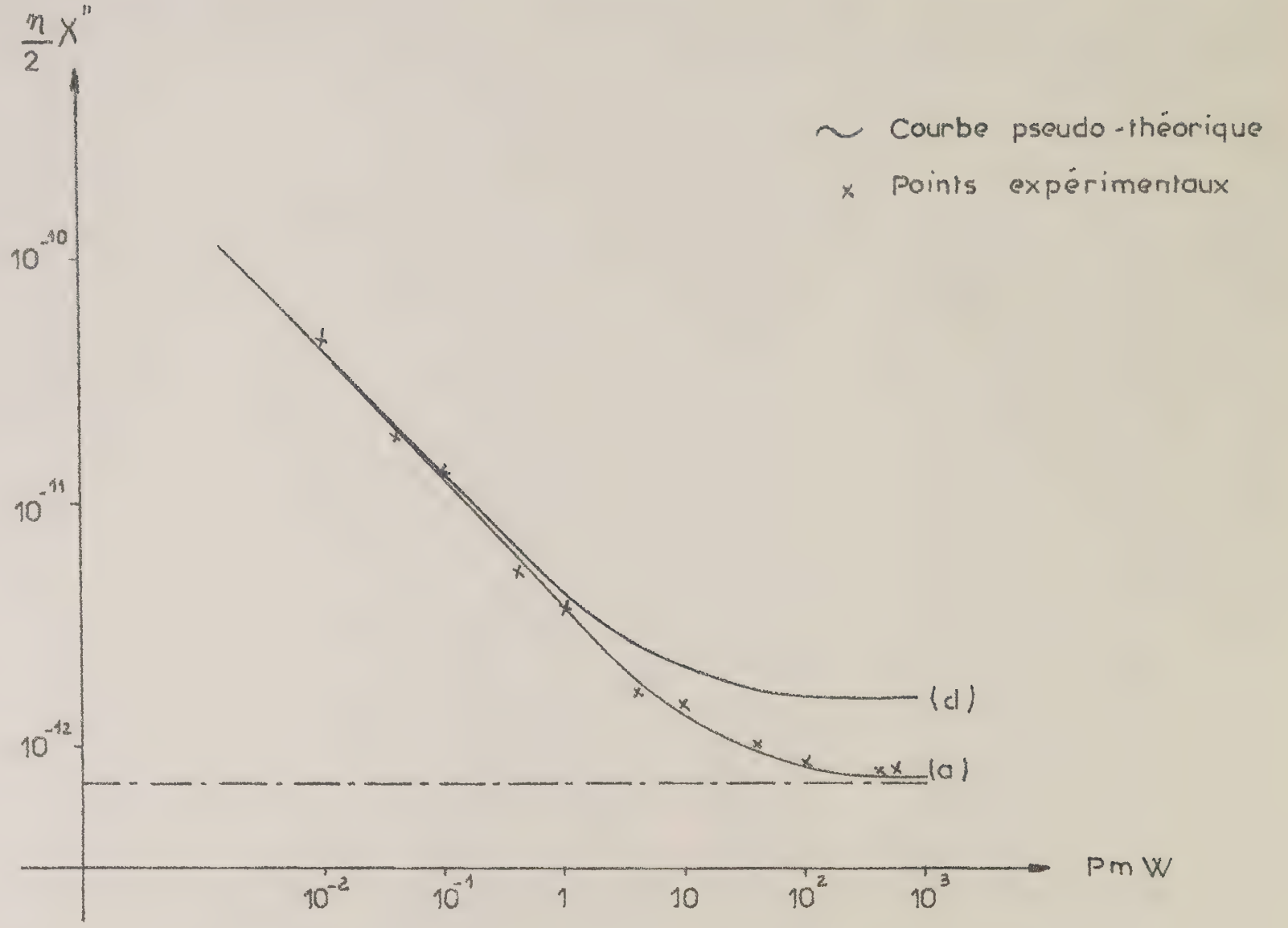


fig. 13 Sensibilité en absorption

A vrai dire, il n'apparaît pas que la courbe (a) viennent se placer au-dessus de la courbe (d) sinon peut-être pour des valeurs faibles de P. Ceci ne nous surprend pas car dans la partie linéaire, la courbe "pseudo-théorique" donnée par la relation (III, 16) (et qui est la représentation théorique de la courbe (a)) se déduit de la courbe (d) par le facteur multiplicatif $(1 + \xi)^{\frac{1}{2}}$, qui ici est égal à 1,1 : il n'est donc pas étonnant dans ces conditions que les courbes expérimentales (a),et (d) se confondent.

Les résultats expérimentaux on le voit, nous paraissent en faveur de l'interprétation théorique que nous avons avancée .

D - Conclusion

Le travail rapporté dans ce chapitre nous paraît montrer toute l'importance du spectre de fréquence de l'oscillateur principal d'un spectromètre dans la détermination de la sensibilité de l'appareil à haut niveau d'excitation.

Nous pensons qu'une étude systématique telle que nous l'avons faite, mais reprise à diverses fréquences de modulation, avec des récepteurs à plus faible facteur de bruit et avec des oscillateurs de grande pureté spectrale (oscillateurs à quartz multipliés, masers, etc...) permettra de tirer des conclusions plus définitives et certainement d'améliorer la sensibilité des spectromètres de ce type tant en ce qui concerne la dispersion que l'absorption.

CHAPITRE IV

APTITUDE DU SPECTROMETRE AUX MESURES DE SATURATION DE LA DISPERSION

Après avoir étudié la sensibilité du spectromètre en dispersion (et d'ailleurs aussi en absorption) nous voudrions montrer la fidélité de notre spectromètre observant la dispersion.

Une façon de rendre compte de la fidélité du spectromètre utilisé en dispersion est de réaliser une expérience de saturation sur un échantillon dont le comportement est bien connu. On a choisi une solution de sodium dans l'ammoniac préparée suivant une méthode donnée par Charru [12]. On sait que les liquides obéissent aux équations de Bloch. De plus, une expérience de saturation rotatoire est possible avec ce même échantillon [13], ce qui permet de déterminer la grandeur du champ H_1 dont la connaissance précise est nécessaire dans toute mesure de saturation en général, et en particulier pour interpréter les résultats des expériences ENDOR. On a entrepris ensuite -également pour vérifier le fonctionnement du spectromètre- l'étude de la saturation de la dispersion sur un échantillon de coke de saccharose 400°.

I - Rappels concernant la théorie de la saturation selon BPP [14] et Portis [15]

Dans une expérience de RPE, une raie dont la largeur ne provient que de l'interaction entre spins électroniques est dite homogène. Les courbes de résonance $\chi'(\omega)$ et $\chi''(\omega)$ reproduisent la répartition du champ local dû aux spins voisins, la forme des raies étant caractérisée par une fonction $g(\omega - \omega_o)$. Portis calcule χ'' et χ' en écrivant que quelle que soit la grandeur du champ H_1 dans le cas d'un système de spins à deux niveaux, la valeur de la susceptibilité complexe est proportionnelle à la différence de population des niveaux.

Il obtient alors :

$$\chi''(\omega) = \tfrac{1}{2}\chi_o\omega_o \frac{\pi g(\omega-\omega_o)}{1+\pi\gamma^2 H_1^2 T_1 g(\omega-\omega_o)} \qquad \text{(IV, 1)}$$

$$\chi'(\omega) = \tfrac{1}{2}\chi_o\omega_o \frac{1}{1+\pi\gamma^2 H_1^2 T_1 g(\omega-\omega_o)} \int_0^\infty \frac{2\omega' g(\omega'-\omega_o)}{\omega'^2-\omega^2}\, d\omega' \qquad \text{(IV, 2)}$$

T_I étant le temps de relaxation spin-réseau. Ces relations conduisent aux équations de Bloch lorsque l'on définit T_2 par la relation

$$g(0) = \frac{T_2}{\pi}$$

et lorsqu'on prend pour $g(\omega-\omega_o)$ la fonction de forme normalisée de Lorentz

$$g(\omega-\omega_o) = \frac{T_2}{\pi} \cdot \frac{1}{1+T_2^2(\omega-\omega_o)^2}$$

T_2 est le temps de relaxation spin-spin de la théorie de Bloch. La largeur à mi-hauteur de la courbe de résonance à champ H_I faible est alors $\Delta H = \dfrac{2}{|\gamma| T_2}$.

Lorsque des causes extérieures au système de spins électroniques, principalement l'action de spins de nature différente, font varier le champ local vu par les différents spins du système, la raie de résonance est dite inhomogène.
On considère la raie comme constituée par un assemblage de groupes de spins dits "paquets de spins" de fréquences de Larmor différentes, n'interagissant pas entre eux, la dispersion des fréquences de Larmor au sein d'un paquet de spins (paquet qui, lui, est homogène) est caractérisée par une demi-largeur $\Delta\omega = \dfrac{1}{T_2}$. L'énergie du champ hyperfréquence de pulsation ω' n'est transmise qu'au paquet de

spins dont le champ local h est tel que

$$\omega' = \gamma(H_o + h) \qquad \text{Fig. (14)}$$

Le profil de la raie de résonance représente la fonction de densité des "fréquences" centrales ω' de chaque paquet de spins. Si $h(\omega'-\omega)$ représente cette fonction normalisée et si $g(\omega - \omega')$ représente le profil de chaque paquet de spins, les relations (4,1) et (4,2) se transforment pour une raie inhomogène en les expressions

$$\chi''(\omega) = \tfrac{1}{2}\chi_o \int_0^{\infty} \frac{\pi\omega'\, g(\omega - \omega')\, h(\omega' - \omega_o)}{1 + \pi\gamma^2 H_1^2 T_1\, g(\omega - \omega')}\, d\omega'$$

$$\chi'(\omega) = \tfrac{1}{2}\chi_o \int_0^{\infty} \frac{\omega'\, h(\omega' - \omega_o)\, d\omega'}{1 + \pi\gamma^2 H_1^2 T_1\, g(\omega - \omega')} \int_0^{\infty} \frac{2\omega''\, g(\omega'' - \omega')}{\omega''^2 - \omega^2}\, d\omega''$$

Dans le cas où h est une fonction de Lorentz pour laquelle on pose $\pi\, h(o) = T_2^*$ et où g est également une fonction de Lorentz, les expressions précédentes se calculent en remarquant qu'elles peuvent se mettre sous la forme de produit de convolution de deux distributions de Lorentz L * L 16 . Les équations de Bloch s'écrivent :

$$\chi''(\omega) = \tfrac{1}{2}\, \frac{\chi_o \omega_o T_2^* \left[1 + k\sqrt{1 + \gamma^2 T_1 T_2 H_1^2}\right]}{\sqrt{1 + \gamma^2 T_1 T_2 H_1^2}\left[\left(1 + k\sqrt{1 + \gamma^2 T_1 T_2 H_1^2}\right)^2 + T_2^{*2}\Delta\omega^2\right]}$$

$$\chi'(\omega) = \tfrac{1}{2}\, \frac{\chi_o \omega_o T_2^{*2} \Delta\omega}{\left(1 + k\sqrt{1 + \gamma^2 T_1 T_2 H_1^2}\right)^2 + T_2^{*2}\Delta\omega^2}$$

Le rapport $k = \dfrac{T_2^*}{T_2}$ des largeurs de raie du paquet de spins $\left(\frac{1}{T_2^*}\right)$ et

de l'enveloppe $\frac{1}{T_2^*}$ est le rapport d'inhomogénéité, nul dans le cas entièrement inhomogène (cas unique considéré par Portis) et infini dans le cas entièrement homogène.

III - Détermination de H_1

La détermination de H_1 est un problème important et délicat en RPE. On peut, comme cela est fait dans [17] mesurer la puissance émise par le klystron, le coefficient de surtension de la cavité et son coefficient de couplage, ce qui donne la valeur de l'énergie emmagasinée, et à partir de celle-ci, calculer H_1. La précision est de l'ordre de 20 %. Une autre méthode consiste à saturer un corps de T_1 et T_2 connus et obéissant aux équations de Bloch (cas homogène DPPH par exemple). A partir de la courbe de saturation, on construit le point $(H_1)_0$ (voir paragraphe III) lié à $H_{\frac{1}{2}}$ (par définition $H_{\frac{1}{2}}^2 \gamma^2 T_1 T_2 = 1$) par la relation $\frac{(H_1)_0}{H_{\frac{1}{2}}} = 0{,}385$ [18]. La précision n'est pas supérieure à 10 %.

On peut atteindre une précision meilleure en procédant, comme l'ont fait MULLER et THEOBALD [19], à une expérience de résonance rotatoire sur la solution de Na dans NH_3. On en rappelle d'abord le principe : dans le référentiel tournant le champ efficace $\vec{H_e} = \vec{H_0} - \frac{\vec{\omega}}{\gamma} + \vec{H_1}$ est fixe ; on peut faire jouer à ce champ le rôle que tient le champ continu H_0 dans le référentiel lié au Laboratoire ; une façon de procéder est de réaliser la condition de résonance classique $\omega = \gamma H_0$ pour que H_e se réduise à H_1 ; dans ces conditions, un champ de modulation H_m de pulsation $\omega_m = \gamma H_1$ dirigé suivant H_0 pourra induire des transitions dans le référentiel tournant : en toute rigueur, la condition à réaliser est :

$\omega_m^2 = \gamma^2 (H_1^2 + \Delta H^2)$ mais on fait en sorte que $H_1 >> \Delta H (\Delta H \simeq 0{,}03$ g) si bien que la condition de résonance rotatoire est bien $\omega_m = \gamma H_1$

Un fréquencemètre donne $\frac{\omega_m}{2\pi}$ ce qui permet d'en déduire H_1

($\frac{\omega_m}{2\pi}$ est de quelques centaines de kHz pour H_1 égal à quelques centaines de milligauss).

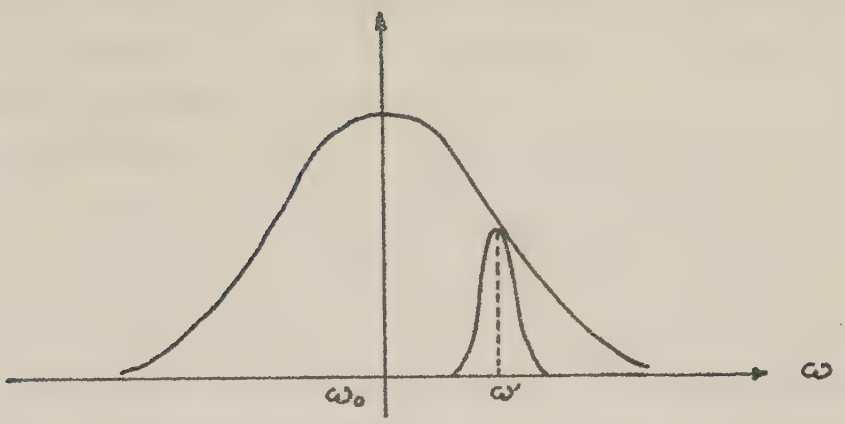


Fig: 14

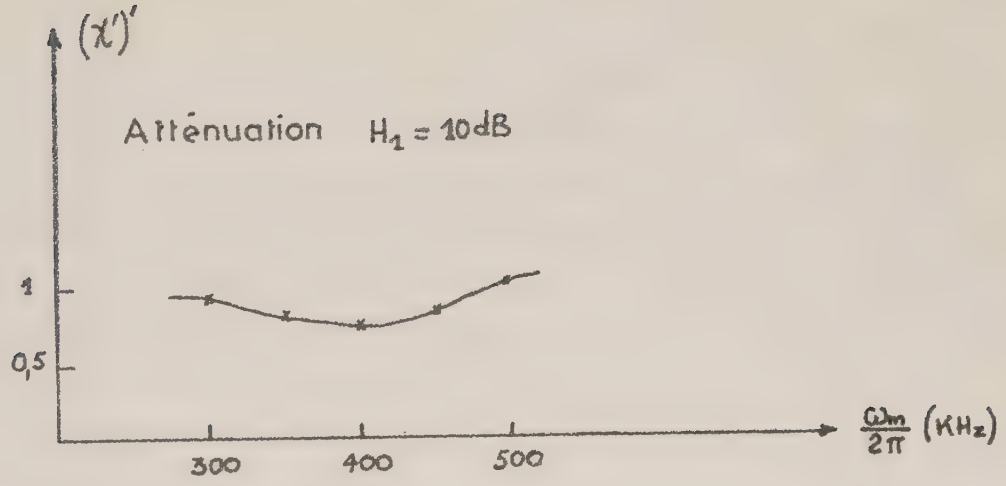


Fig: 15

Expérimentalement, on observe la résonance rotatoire sur la dérivée du signal de dispersion ; celle-ci produit une diminution du signal. L'expérience a été réalisée avec la cavité ENDOR (voir 2e partie) dans laquelle la bobine avait été placée en position "balayage". La courbe de résonance rotatoire a été tracée point par point en faisant varier ω_m Fig (15).

Le champ maximum produit par la cavité contenant la solution a pour valeur $H_{1\ max} = 0{,}660$ g. La précision sur H_1 dépend de la précision avec laquelle on pointe le minimum de la courbe de résonance rotatoire. On l'estime à 3 %. Lorsque l'on connaît la valeur de $H_{1\ max}$ pour la cavité contenant la solution et avec la bobine en position de balayage, il reste à déterminer la nouvelle valeur de celui-ci lorsque la bobine est en position ENDOR et que la solution est remplacée par un échantillon quelconque. Il a été réalisé pour cela un appareillage représenté Fig (16). Un klystron 2 K 25 est asservi en fréquence sur une cavité suivant la méthode qui consiste à moduler faiblement la tension réflecteur par une tension alternative de fréquence f (f = 50 KHz) et à procéder à une détection synchrone du signal (à la fréquence f) réfléchi par la cavité. On passe sur la fréquence de résonance de la cavité à l'étude en entraînant le piston de la cavité d'asservissement par un moteur. On recueille ainsi un signal à la fréquence f que l'on peut enregistrer après détection synchrone. L'appareil permet d'évaluer des rapports Q'/Q'', Q' et Q'' étant les deux valeurs du coefficient de qualité de la cavité à l'étude. On enregistre la dérivée du pic d'absorption de la cavité à la résonance et on mesure le rapport $\Delta\nu'/\Delta\nu''$ de la largeur des raies ainsi obtenues. On a:

$$\frac{Q'}{Q''} = \frac{\Delta\nu''}{\Delta\nu'}, \qquad \text{soit} \qquad \frac{H_1'}{H_1''} = \left[\frac{\Delta\nu''}{\Delta\nu'}\right]^2$$

H_1' et H_1'' étant la valeur de H_1 lorsque le coefficient de la cavité vaut Q' et Q'' respectivement.

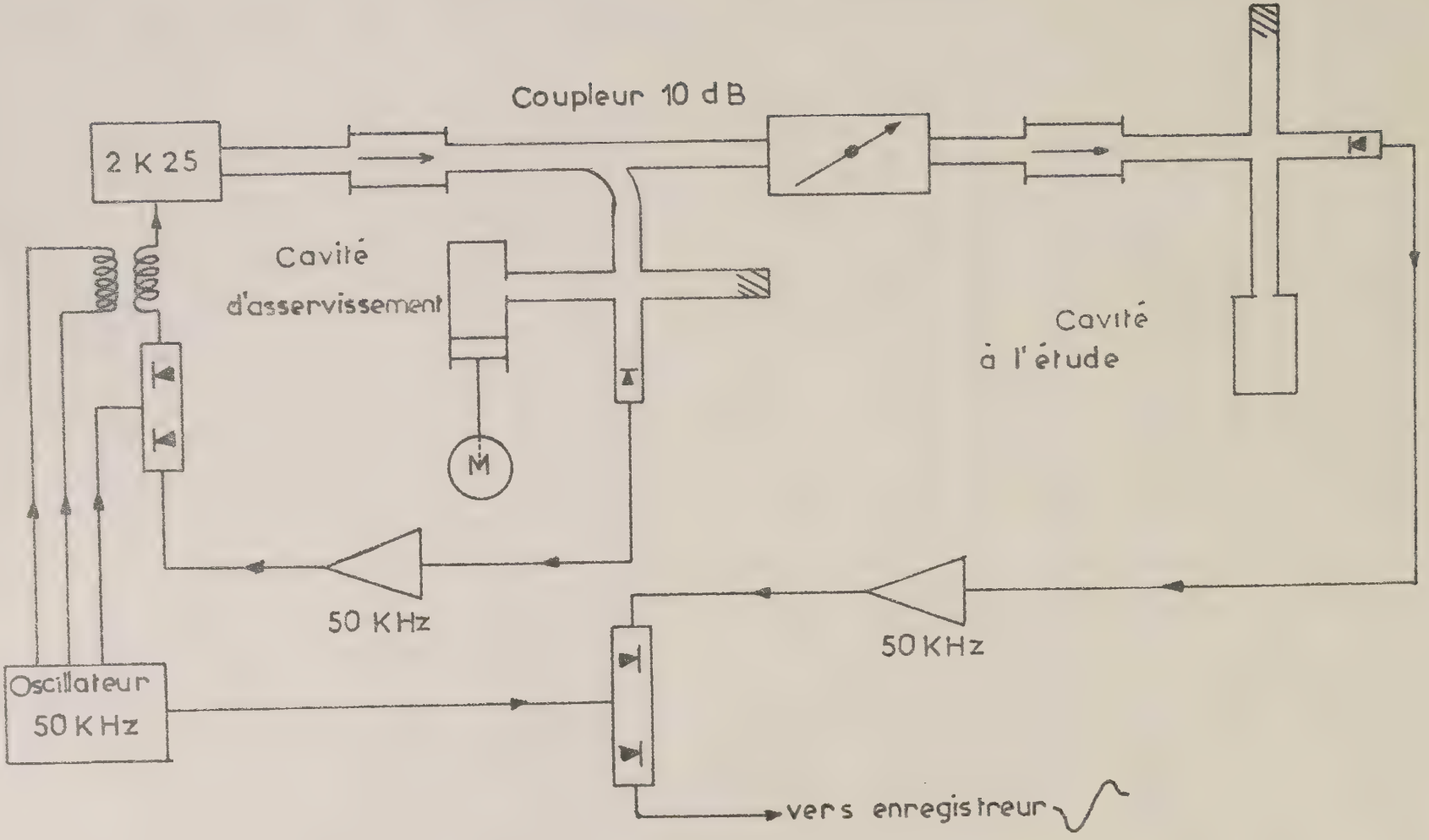


Fig 16 SYSTEME DE COMPARAISON DES COEFFICIENTS DE SURTENSION DE CAVITES

La courbe de référence est évidemment fournie par la cavité contenant l'échantillon de Na + NH_3. En fait, la méthode consiste à maintenir inchangée, dans deux cas, la puissance dissipée par la cavité (égale ici à la puissance incidente) et à dire qu'alors les variations de Q sont la conséquence des variations de l'énergie emmagasinée. La méthode ne nécessite aucune mesure absolue de fréquence ; il suffit simplement que sur une petite largeur les variations de la fréquence de résonance de la cavité d'asservissement soient uniformes dans le temps, ce qui est le cas.
H_1 est ainsi déterminé avec une précision de 4 %.

III - Saturation d'une solution de Na dans NH_3

La résonance paramagnétique des métaux alcalins en solution dans l'ammoniac liquide a été observée pour la première fois par Hutchinson et Pastor.

Il est admis que les électrons sont enfermés par 1 ou 2 dans des cavités douées d'une grande mobilité ce qui explique la finesse des raies observées (on peut avoir des ΔH de 20 mg) et ce qui entraîne l'égalité de T_1 et T_2. Dans l'expérience de contrôle envisagée ici, nous nous proposons de prévoir l'évolution de χ' au cours d'une expérience de saturation de la solution compte-tenu de l'évolution de χ''_{H_1} pendant cette même expérience. En d'autres termes, on détermine T_1 et T_2 à partir de la courbe de saturation $\chi''_{H_1} = f(H_1)$ de l'absorption ou plutôt à partir de la courbe de la dérivée $\frac{d(\chi''_{H_1})}{d\omega}$

et on vérifie que les points expérimentaux de $(\chi')_{\Delta\omega=0}$ vérifient les équations de Bloch du cas homogène :

$$\frac{d(\chi')}{d\omega} = (\chi')' = A \frac{\frac{1}{T_2^2} + \gamma^2 \frac{T_1}{T_2} H_1^2 - \Delta\omega^2}{\left(\frac{1}{T_2^2} + \gamma^2 \frac{T_1}{T_2} H_1^2 + \Delta\omega^2\right)^2}$$

Tout d'abord on vérifie que l'on a bien effectivement $T_1 = T_2$. Pour cela, la demi-largeur de raie Δ de $(\chi')''$ qui s'écrit :

$$\Delta^2 = \frac{T_1}{T_2} H_1^2 + \Delta H^2$$

se réduit à $\Delta = \left[\frac{T_1}{T_2}\right]^{1/2} H_1$ si l'on peut faire en sorte que

$$H_1 \frac{T_1}{T_2} > \Delta H$$

Etant donnée la petitesse de ΔH on peut espérer remplir cette condition pour les valeurs de H_1 que l'on peut obtenir avec notre appareillage (on a mesuré un ΔH de $0,04 \pm 0,01$ g). On a construit sur la Fig (17) la droite $\Delta = H_1$ et l'on a placé nos points expérimentaux : les points sont bien groupés autour de la droite dès que $H_1 > 0,2$ g.

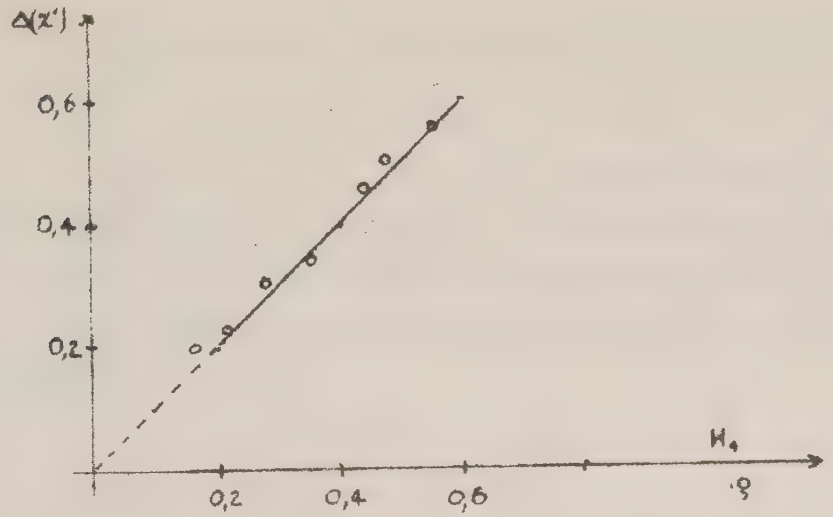


Fig. (17)

Il a été représenté Fig. (18) la courbe des points $(\chi'' H_1)$ max. Comme il est indiqué dans [18] l'intersection de la tangente à l'origine avec la tangente au maximum donne une valeur de H_1 soit $(H_1)_o$ telle que dans le cas homogène $(H_1)_o = 0{,}385\ H_{\frac{1}{2}}$. La connaissance de $H_{\frac{1}{2}}$ permet le calcul de T_1 et T_2. On trouve ainsi :

$(H_1)_o = 0{,}012$ g ; $H\ \frac{1}{2} = 0{,}031 \pm 0{,}004$ g ; $T_1 = T_2 = (18 \pm 4)\ 10^{-7}$ sec.

On vérifie alors que $H\ \frac{1}{2}$ est égal au ΔH mesuré ce qui, si l'on sait mesurer ΔH avec précision, peut être également une manière de déterminer H_1. En fait, comme notre mesure de ΔH est médiocre, on préfère prendre $\Delta H = H\ \frac{1}{2} = (0{,}031 \pm 0{,}004)$ g. On a alors construit Fig. (19) la courbe

$$y = \frac{B}{\Delta H^2 + H_1^2} = \frac{B}{\Delta^2}$$

et placé nos points expérimentaux. On voit que la correspondance est bonne.

IV - Saturation d'un Coke de Saccharose 400°

L'étude en absorption de la saturation à température ordinaire d'un coke de saccharose 400° a été faite par plusieurs auteurs en particulier par Alquié [18]. Ces études mettent en évidence le caractère inhomogène de la raie, l'élargissement étant dû à un couplage entre les moments électroniques des radicaux libres contenus dans le coke avec les moments nucléaires des protons de la structure aromatique.

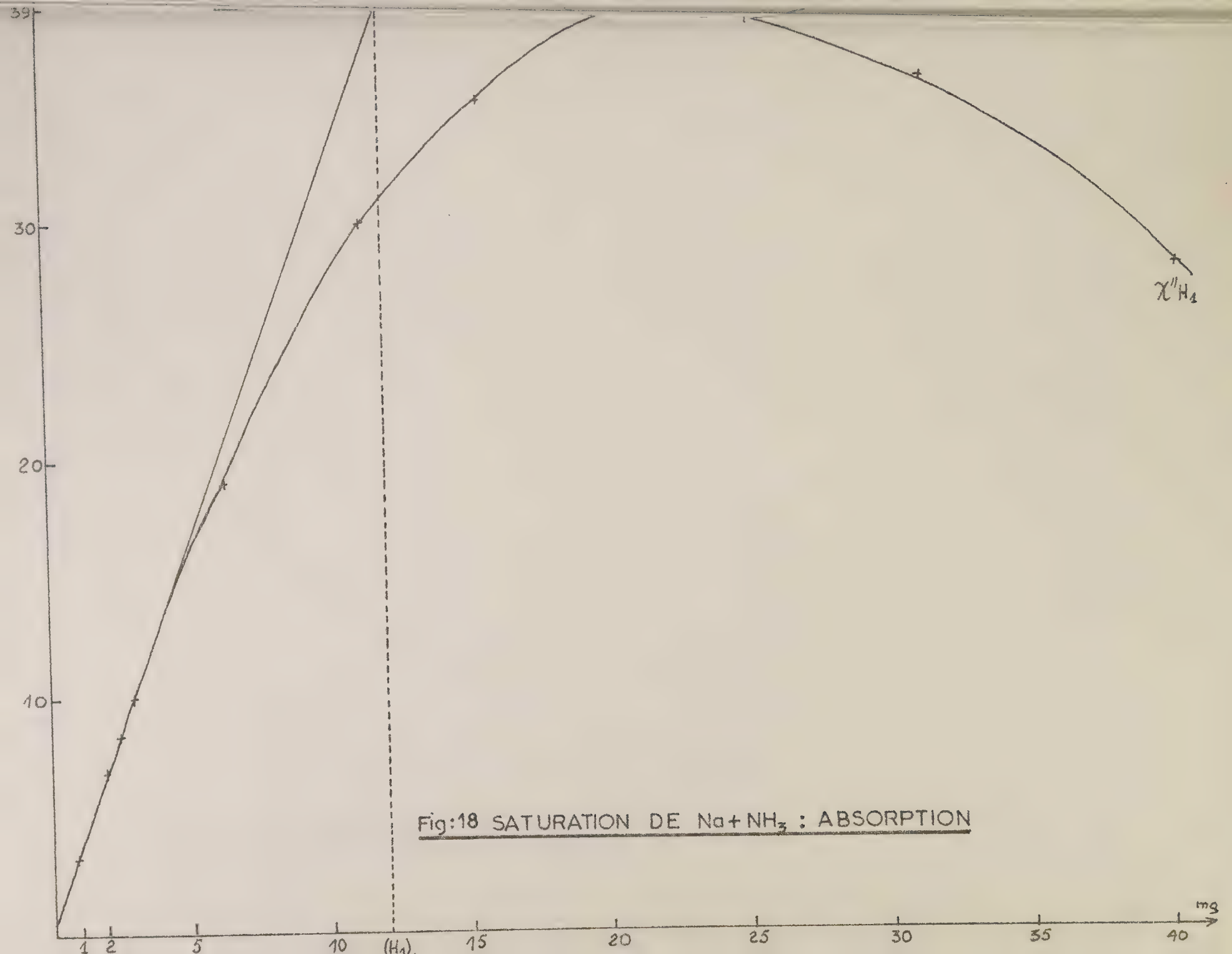


Fig:18 SATURATION DE $Na + NH_3$: ABSORPTION

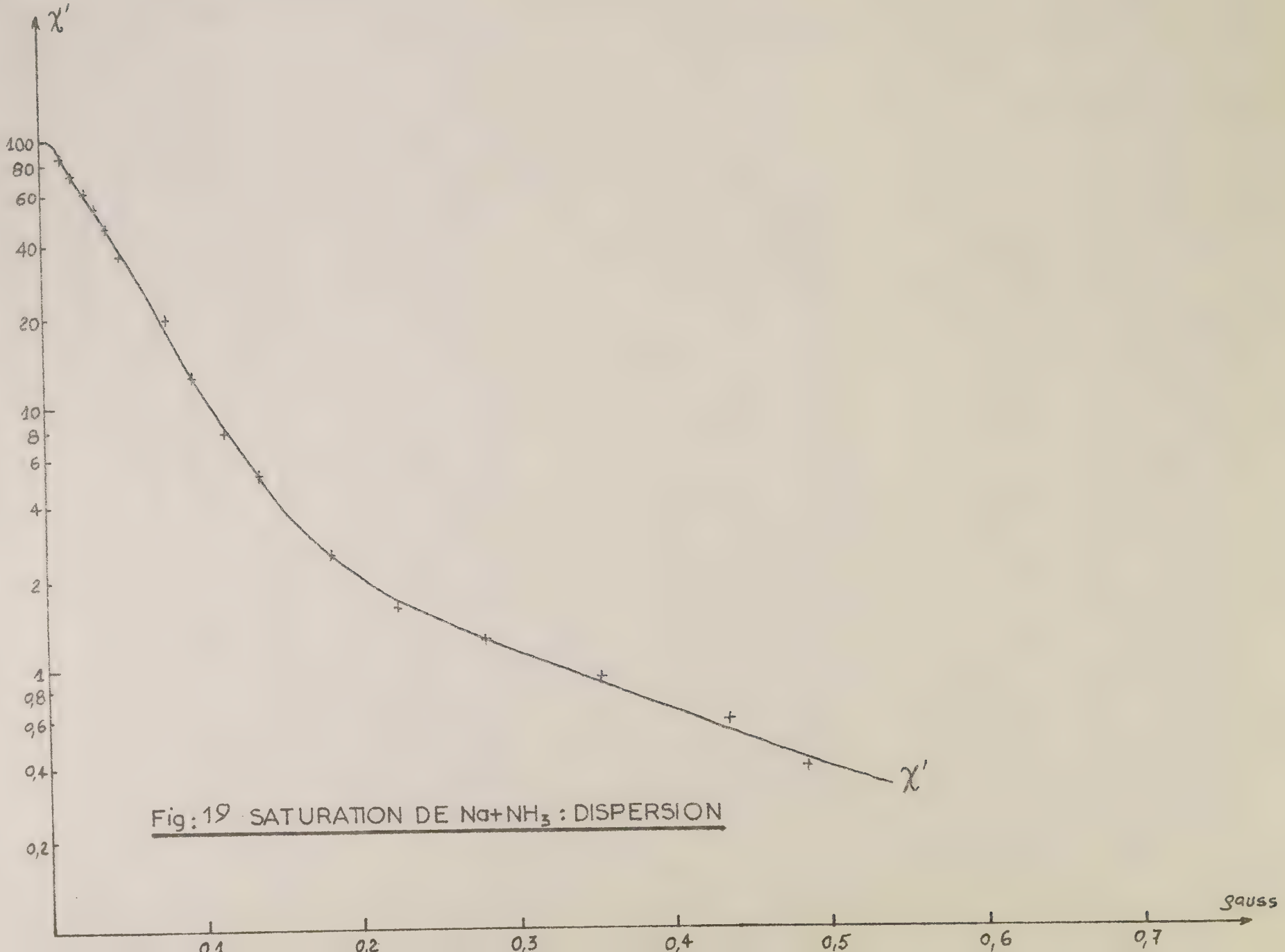


Fig: 19 SATURATION DE $Na+NH_3$: DISPERSION

C'est pour préciser la nature de l'interaction et éventuellement résoudre la structure hyperfine que nous avons tenté une expérience, afin de déterminer notamment le degré d'inhomogénéité et les temps T_1 et T_2. Nous avons repris les mesures de saturation de l'absorption faites par Alquié en les complétant par des mesures sur la dispersion.

Le mode de préparation de ce coke est celui défini par le Groupe Français d'Etude du Carbone (GFEC) ; la température de 400° C est celle à laquelle le saccharose a été cokéfié. On rappelle que l'analyse en poids donne H : 3,3 % et C : 11,9 % ainsi que des traces de Fe.

A) Saturation de l'absorption : rappel des résultats acquis

L'exploitation de la courbe expérimentale de saturation de l'absorption Fig(20) a été faite suivant la méthode développée par Alquié. L'interprétation a été faite dans le cas G * L, étant admis que la forme du paquet de spins est Lorentzienne et que la forme de l'enveloppe due à une distribution aléatoire des paquets de spins est gaussienne, l'aspect lorentzien de la raie étant dû à l'échange. Alquié a d'ailleurs montré que les résultats expérimentaux pouvaient tout aussi bien s'interprèter dans le cas L * L et que dans les 2 cas, on obtenait les mêmes valeurs pour T_1 et T_2. La méthode d'interprétation que nous ne voulons pas discuter ici (l'exposé est donné dans la thèse de 3e cycle de M. Alquié [18]) permet d'obtenir les résultats consignés dans le tableau ci-après. On notera que $H_{\frac{1}{2}}$ = 0,13 gauss et que le paramètre d'inhomogénéité k vaut 0,3.

B) Saturation de la dispersion : existence d'une température de spin

On a représenté en traits pleins, Fig. 21 la courbe expérimentale de saturation de la dispersion. L'analyse théorique de la courbe de saturation de la dispersion faite également suivant la méthode d'Alquié, conduit à la même valeur de k (k = 0,3) et à une valeur de $H_{\frac{1}{2}}$ de 0,11 très voisine de celle trouvée par la saturation de l'absorption.

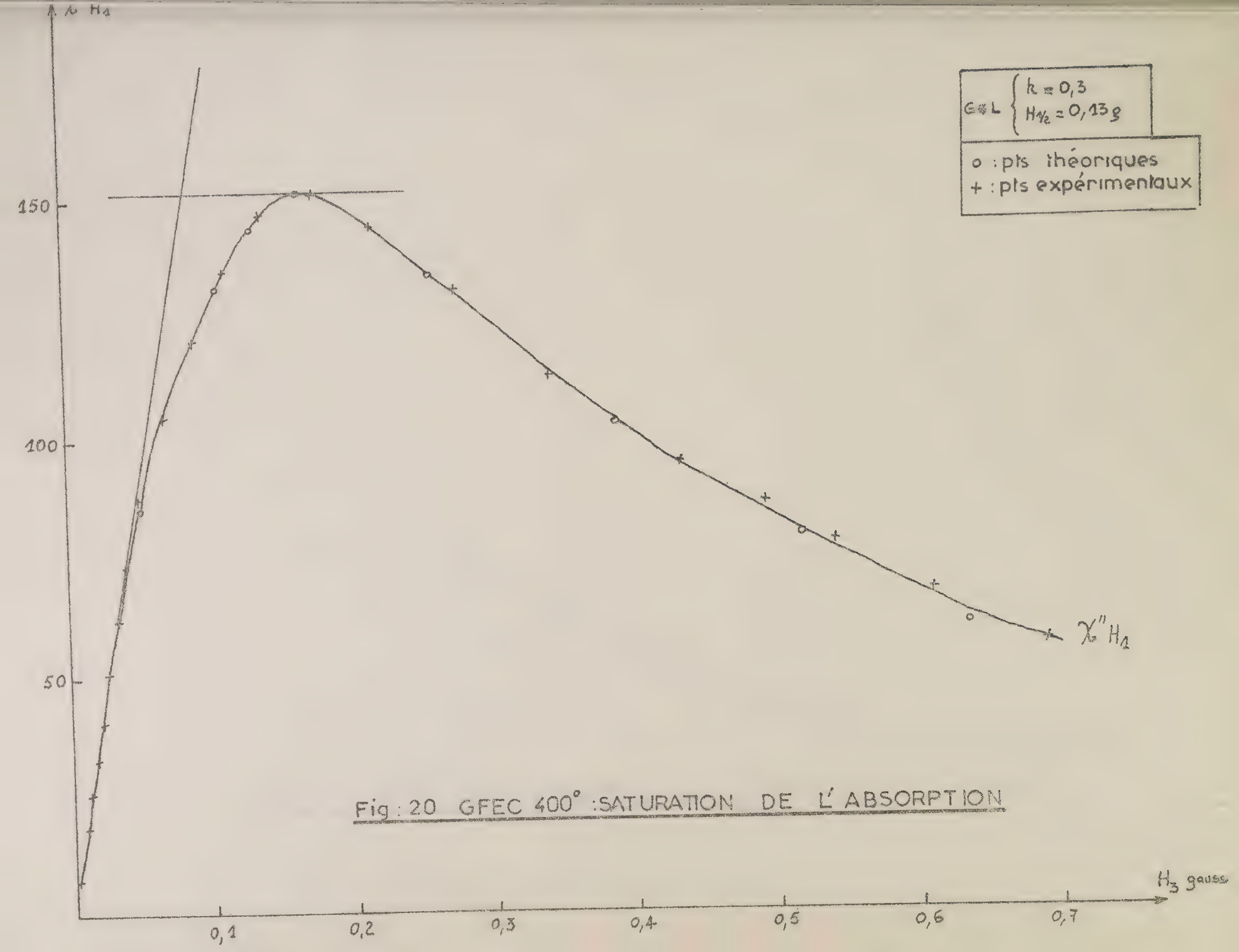


Fig : 20 GFEC 400° : SATURATION DE L'ABSORPTION

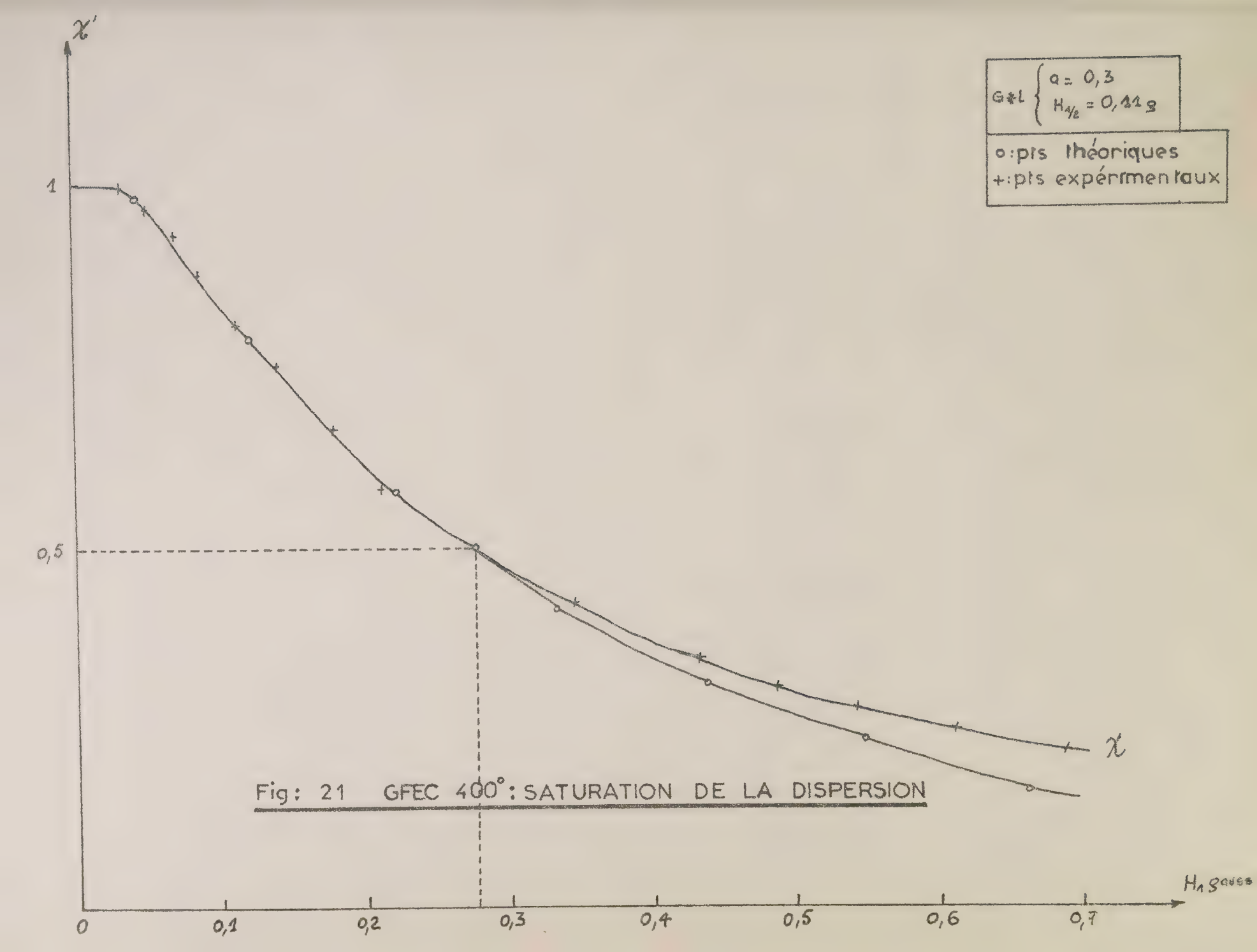


Fig: 21 GFEC 400°: SATURATION DE LA DISPERSION

Toutefois si on trace ensuite la courbe théorique déduite des équations de Bloch dans lesquelles on a fait k = 0,3, $H_{\frac{1}{2}}$ = 0,1 g, cette courbe et la courbe expérimentale coïncident jusqu'à environ 0,35 g (soit à peu près 3 $H_{\frac{1}{2}}$) et divergent ensuite d'autant plus que H_1 est grand. Ceci montre qu'au delà de 0,35 g on a un régime de température de spin comme l'ont montré Motchane et G. Théobald pour les charbons naturels [20].

Conclusion

Les études sommaires de saturation que nous avons effectuées dans ce chapitre montrent la fidélité de notre spectromètre en dispersion ; elles confirment également l'intérêt qu'il y a à travailler sur la dispersion, dès que l'on travaille à haut niveau de puissance et sur les solides.

Paramètre d'inhomogénéité	k	$0,3 \pm 0,02$
$H_{\frac{1}{2}}$	$\gamma^2 H_{\frac{1}{2}}^2 T_1 T_2 = 1$	$0,131 \pm 0,005$
$\frac{1}{2}$ largeur absorption	Δ'_A Gauss	$2,2 \pm 0,1$
$\frac{1}{2}$ largeur dispersion	Δ'_D Gauss	$3,8 \pm 0,1$
Second moment $H_1 = 0$	S^2 Gauss^2	22 ± 1
T_2	sec	$(0,48 \pm 0,17) \times 10^{-7}$
T_1	sec	$(38 \pm 15) \times 10^{-7}$

Annexe à la première partie

Etude de l'appareillage. Mesures de bruit

Dans cette annexe sont abordés les problèmes techniques liés à la mesure de facteur de bruit, à l'étude de l'efficacité des asservissements et à leur stabilité, à la réalisation des appareils. Seuls les schémas importants de ces derniers sont reproduits ; notre but est de montrer la méthode, de donner l'idée de la réalisation plutôt que de fournir un schéma modèle. D'ailleurs certains de ces montages déjà anciens sont encore à tubes et pourraient être, à part quelques-uns, avantageusement transistorisés.

A - Amplification du signal d'absorption (Fig A 1)

La chaîne d'amplification du signal d'absorption se compose de 6 étages de gain égal à 75 db et de 600 kHz de bande passante. Le récepteur R est étudié en détail plus loin.

En détection synchrone on se sert du phasemètre et du déphaseur utilisés pour détecter la dispersion (schémas (e) et (f)).

En détection homodyne, l'étage final (à tubes) (schéma (a)) dont dépend la "dynamique" de l'amplificateur M F est un étage de puissance à grand gain pouvant admettre, sans risque de distorsion ni de saturation, des signaux (porteuse modulée) de grande amplitude : cette possibilité est largement utilisée au cours d'expériences RMN.

Dans les 2 cas, la constante de temps de la détection est de 10^{-4} sec.

B - Etude du récepteur : Mesure de son facteur de bruit F_R

Le récepteur (schéma (b)) se compose d'un bras longueur équilibré et d'un préamplificateur. Lorsque le gain de celui-ci est suffisant (30 db), c'est cet ensemble qui détermine la qualité de la réception : aux faibles puissances P, un bon récepteur fait un bon

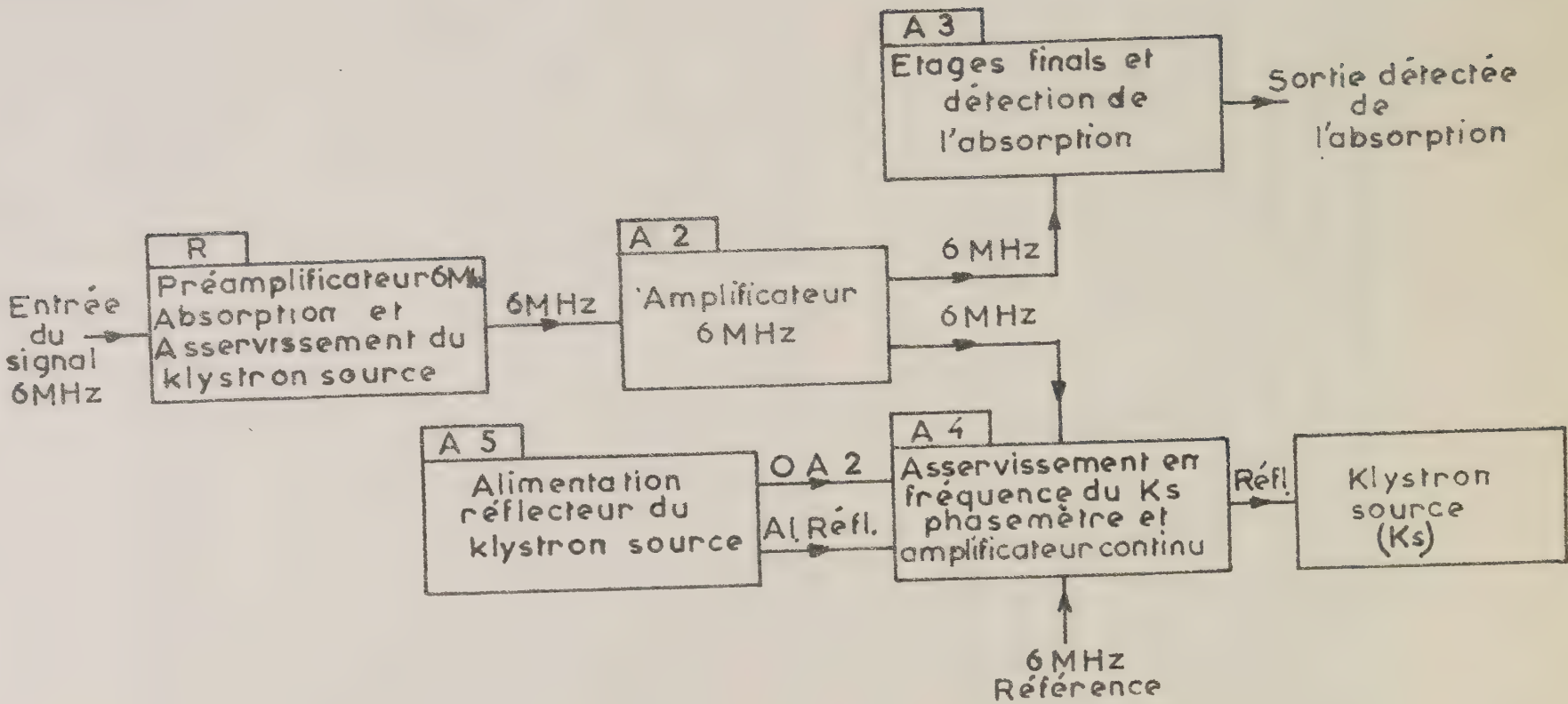


Fig. A1. Système d'observation de l'aborption et asservissement en fréquence du klystron source

spectromètre. Les cristaux mélangeurs sont du type 1 N 23 E D et R (tête bêche). La valeur de la moyenne fréquence a été choisie en fonction de la valeur des fréquences nucléaires utilisées dans les expériences ENDOR (voir 2e partie). Si l'on ne considère que le bruit des cristaux, la valeur choisie (6MHz) n'est pas plus mauvaise que les valeurs plus courantes de 30 à 60 MHz ; en effet, dans la gamme des fréquences comprises entre 1 et 60 MHz, les différents types de cristaux 1 N 23 présentent une valeur minimum constante de leur température de bruit.

Un récepteur est caractérisé par son facteur de bruit,

$$F_R = \frac{F_A + F_C - 1}{G}$$

où F_A est le facteur de bruit du préamplificateur, F_C le facteur de bruit des cristaux et G leur taux de conversion.

En réalité, la puissance de bruit à l'entrée de la chaîne d'amplification est la somme de la puissance de bruit due au récepteur $F_R kT\Delta\nu$ et de la puissance venant de la cavité et égale à $kT\Delta\nu$. Comme G est inférieur à 1 ($G \simeq -6$ db), cette deuxième source de bruit est négligée devant la première, si bien que l'on ne considère que le facteur de bruit du récepteur.

Remarquons que la forme de l'expression de F_R résulte de la relation donnant le facteur de bruit F_{AB} de l'ensemble de deux quadripoles de bruit A et B mis en cascade (la cavité et le récepteur) [21]. Il est donc important de connaître la valeur de F_R et c'est elle que nous allons mesurer.

A titre d'exemple, (et de comparaison !) les meilleurs récepteurs que l'on peut trouver actuellement dans le commerce ont un facteur de bruit de 7 db. Chacun des termes y contribue de la façon suivante :

F_A = 1,2 db $\qquad$ F_C = 1,8 db $\qquad$ G = -5 db

Le facteur de bruit du récepteur a été mesuré par la méthode dite de l'hétérodyne transposée dans le domaine des UHF. Cette méthode

très simple dans son principe, met en oeuvre un matériel dont on dispose pour le spectromètre (Fig. A 2). Elle consiste à dire que la puissance de bruit dans la bande passante du récepteur, est égale à la puissance émise par une source donnant à la sortie du préamplificateur un signal égal à deux fois le niveau de bruit. En réalité ce signal est vu à la sortie d'une chaîne d'amplificateurs comprenant le préamplificateur suivi d'un amplificateur à large bande.

L'hétérodyne (un 2 K 25) émet une puissance fixe (de l'ordre de 2mV) que l'on mesure et que l'on atténue ensuite d'une quantité connue (atténuateurs calibrés). Cette mesure nécessite la connaissance de la bande effective B de l'amplificateur. On peut confondre B avec la bande passante de 3 db soit B_{07} (B et B_{07} sont toujours très voisins). B_{07} est mesuré en traçant sur l'écran d'un oscillographe la courbe de réponse du récepteur en fonctionnement UHF que l'on observe en lissajoux en modulant en fréquence, par un signal B F, l'oscillateur à 6 MHz qui fournit la référence à l'accrochage en phase. Les mesures donnent :

B_{07} = 850 MHz $\qquad F_B = 1{,}2.10^{-13}$ W $\qquad N = 15$ db $\pm$ 2 db

Le préamplificateur est du type cascade (à tubes). Il comprend trois étages de gain 30 db. Son facteur de bruit est $F_A = 3{,}5$ db.

Nous pensons qu'un meilleur facteur de bruit du récepteur peut être obtenu en améliorant surtout sa partie UHF (meilleur équilibrage du Te, meilleure adaptation des cristaux).

C - Asservissement en phase de l'oscillateur local

Lorsque l'amplificateur de moyenne fréquence est à bande relativement étroite comme c'est ici le cas, il est nécessaire, sous peine de transformer la modulation de fréquence de la M F en modulation d'amplitude, que l'oscillateur local soit asservi d'une manière très précise sur le klystron source.

Nous avons eu recours à la place du classique asservissement en fréquence (avec discriminateur) à un asservissement en phase (schéma c).

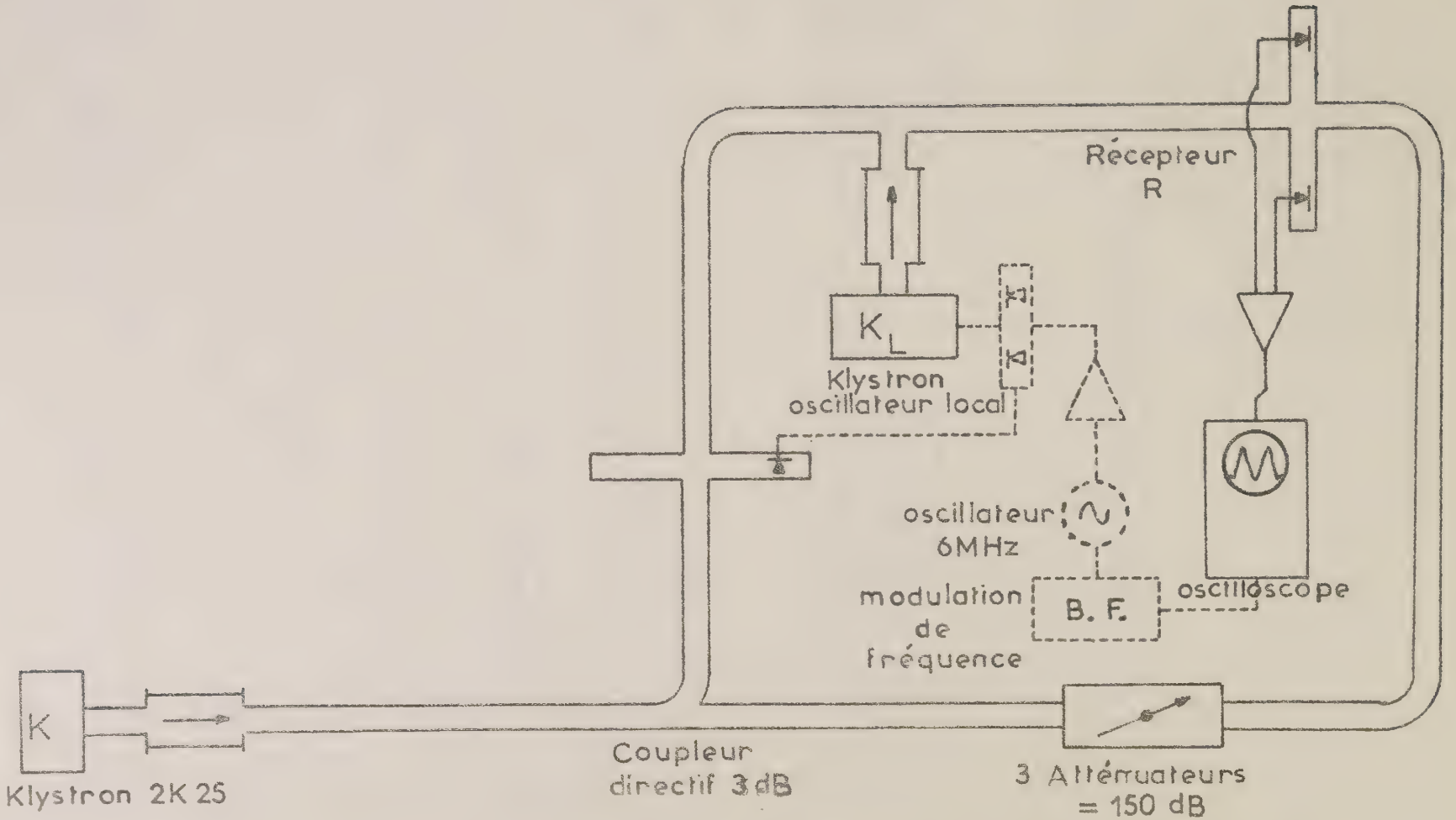


Fig.A2 MESURE DU FACTEUR DE BRUIT DU RECEPTEUR R

Mise au point et étudiée par Stramberg [22], cette technique consiste à comparer, au niveau d'un phasemètre, la phase du battement de fréquence f_1 de deux oscillateurs à la phase d'un oscillateur de référence de fréquence f_2. (= 6 MHz dans notre appareillage). En régime asservi φ est constant si bien que :

$$2\pi (f_1 - f_2) = \frac{d\varphi}{dt} = 0$$

Dans le but d'évaluer la précision de l'asservissement, le comparateur de phase a été représenté sous forme simplifiée ci-dessous Fig.(a)

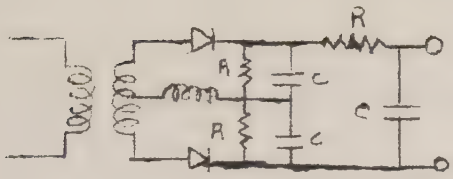


Fig. (a)

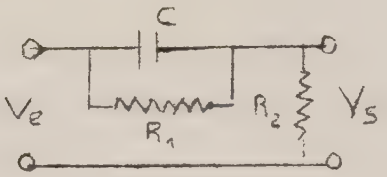


Fig. (b)

L'équation de transfert $G \exp i\varphi$ de l'asservissement s'écrit :

$$G = \frac{SV}{\omega (1 + R^2 C^2 \omega^2)} \qquad tg\,\varphi = \frac{1 - R C^2 \omega^2}{2 RC\omega}$$

V = sensibilité du phasemètre en Volts par radian

S = sensibilité de X_L en radians/sec par Volt

Pour que le système soit stable, le déphasage à la fréquence de coupure doit être au maximum de $\frac{3\pi}{4}$.

Comme ici $RC \simeq 10.^{-6}$ sec, on calcule $RC\omega$ par la condition $tg\varphi = 1$ puis SV par la condition $G = 1$.

Sachant que S est de 1 MHz par volt et que la plage de fonctionnement du phasemètre est π, on trouve les tensions de correction

de $\pm$ 0,1 V ce qui est peu en regard à la stabilité que l'on est en droit d'attendre d'un klystron.

Dans le but de rendre plus efficace l'asservissement, on a introduit un filtre à avance de phase représenté Fig (b), qui, en modifiant la fonction de transfert de la boucle d'asservissement, permet d'obtenir un gain supérieur tout en laissant l'asservissement stable .

A partir de l'équation de transfert

$$\frac{V_s}{V_e} = n \frac{1 + jR_1C\omega}{1 + jnR_1C\omega} \quad \text{avec} \quad n = \frac{R_2}{R_1 + R_2}$$

On calcule que l'avance de phase $tg\,\varphi = \frac{R_1C\omega(1-n)}{1 + nR_1^2C^2\omega^2}$ est maximum pour $\omega = \frac{1}{R_1C\sqrt{n}}$ et prend alors la valeur $tg\,\varphi_{Max} = \frac{1-n}{2n}$;

ici $\varphi_{Max} = 38°$.

Cette avance de phase est d'autant plus importante que R_2 est faible devant R_1 : en pratique R_2 n'est pas une simple résistance, mais l'ensemble d'une résistance r et d'une capacité C de faible valeur ce qui a pour effet de laisser inchangé le gain aux basses fréquences tout en provoquant l'avance de phase souhaitée aux fréquences supérieures. On obtient ainsi des tensions de correction de $\pm$ 2 V. Le taux de contre réaction, infini à 6 MHz, est de 3 000 à 6 MHz $\pm$ 400Hz.

L'amplificateur et le phasemètre du système d'asservissement sont symétriques.

D - Asservissement en fréquence de K_S

L'amplification du signal est assurée par le récepteur commun à l'absorption et par un amplificateur propre à l'asservissement (réglé du réglage de niveau). Le phasemètre Ph_S est symétrique. Le réflecteur du klystron est séparé du phasemètre Ph_S par un étage à liaison directe alimenté à partir de l'alimentation régulée du réflecteur (schéma (1)). Cet étage peut fournir les signaux de

correction de $\pm$ 20 V. On a représenté Fig (A 3) la courbe de réponse du servo-écanisme. Pour tracer cette courbe on a mesuré le taux de contre-réaction en régime asservi aux différentes fréquences F : pour cela on applique un certain niveau de signal sinusoïdal au réflecteur de K_S en régime non-asservi et l'on mesure l'affaiblissement que subit ce signal lorsqu'on boucle le système. Le gain maximum G_M du système (gain à la fréquence 0) que l'on se propose de calculer se présente sous la forme du produit :

$$G_M = V_S \cdot V_C \cdot V_P$$

avec

V_S = sensibilité du réflecteur de K_S exprimée en Hz par Volt

V_C = gain de l'amplificateur à liaison directe

V_P = sensibilité de l'ensemble cavité - amplificateur - phasemètre Ph_S exprimée en Volt par Hz.

On montre aisément que l'on a :

$$V_P = Q_o \frac{\Delta F}{F_o} g \; V$$

où g désigne le gain en tension de l'amplificateur MF et V la tension à l'entrée lorsque les cristaux reçoivent une puissance P.

Les paramètres ont pour valeur :

$V_S = 5{,}18.10^6$ Hz par Volt

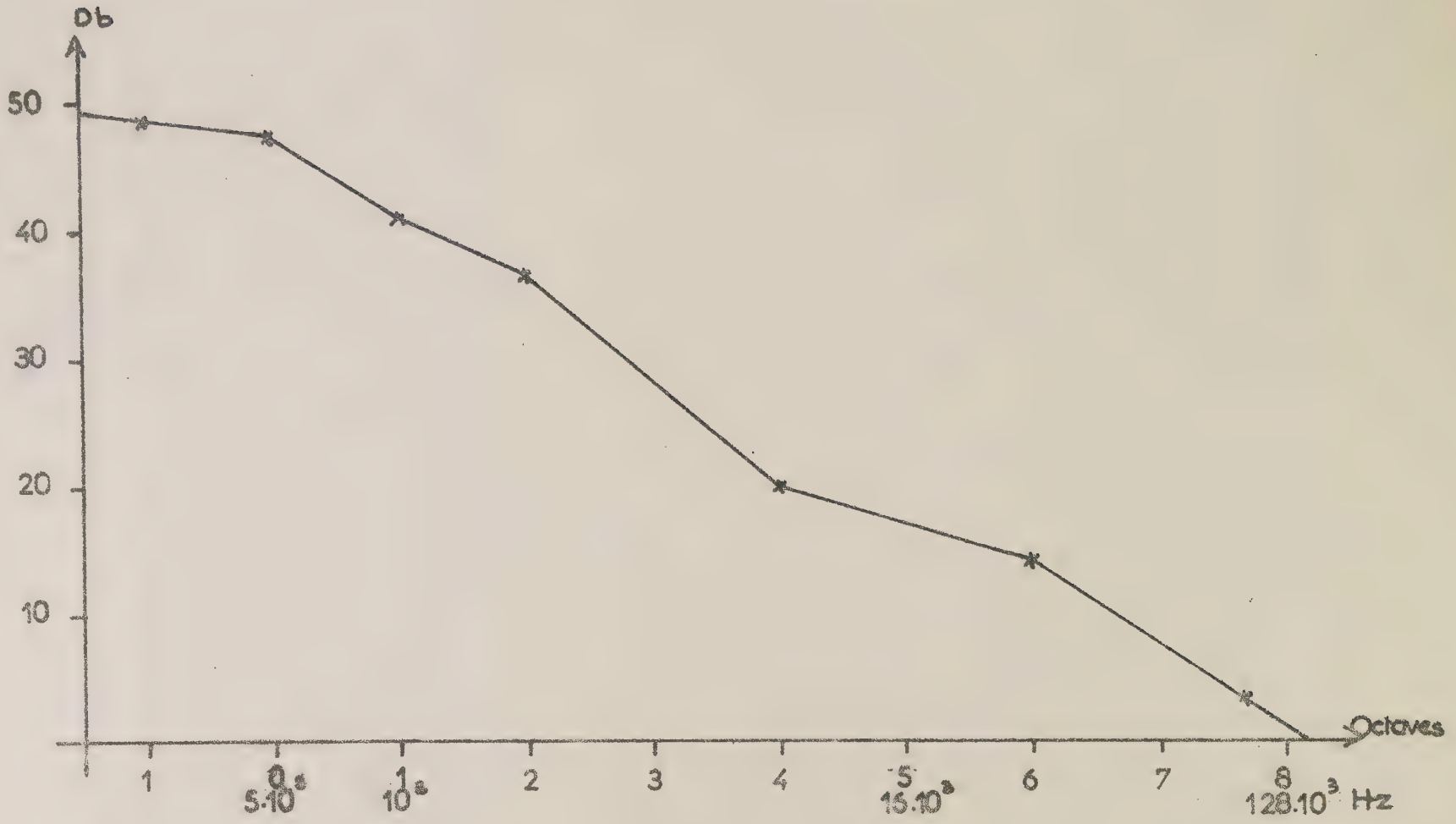
$V_C = 11$ Db

$Q_o = 4{,}7.10^3$

$g = 56$ Db

$V = 0{,}3$ V par mW

$$\frac{\Delta F}{F_C} = 0{,}93.10^{-10}$$



FigA3 - Courbe de réponse de l'asservissement en fréquence de K_5

On trouve :

$$G_M \simeq 60 \text{ db par mW}$$

On voit qu'il existe une différence de 10 db entre le taux mesuré et le taux calculé. On attribue cette différence au fait que l'on surestime V_P en attribuant au phasomètre Ph_S une efficacité qu'il n'a pas en réalité. Cette perte de sensibilité peut être attribuée au fait que les variations lentes de la fréquence instantanée du klystron asservi provoquent des variations lentes du déphasage entre signal et référence ce qui multiplie la sensibilité du phasomètre par un facteur plus petit que 1.

Quand P augmente (> 1 mW), on maintient la valeur mesurée de G_M aux environs de 50 db en atténuant le niveau du signal de correction sur la MF et quand P diminue (< 1 mW) on ajoutant un amplificateur supplémentaire. En fait les variations du taux de contre-réaction affectent l'amplitude de la dispersion d'une quantité inobservable dès que G est suffisamment grand on a fait en sorte que G à la fréquence de modulation du champ magnétique soit égal à 50 db : l'erreur relative commise dûe à l'asservissement est donc égale à 1/300.

E - Observation de la dispersion (Fig. A 4)

La dispersion est amplifiée par un appareillage de gain égal à 60 db. Le préamplificateur est du même type que celui utilisé pour observer l'absorption : la constante de temps de la détection à la sortie du phasomètre Ph_D (Schéma (e)) est $10.^{-4}$ sec. Le déphaseur électronique (schéma (f)) est du type capacitif. On en rappelle brièvement le fonctionnement : la capacité a une armature constituée par 4 secteurs fixes isolés portant les tensions déphasées, d'un secteur à l'autre, de $\frac{\pi}{2}$; l'autre armature circulaire excentrée est mobile ; la tension déphasée apparaît sur cette armature .

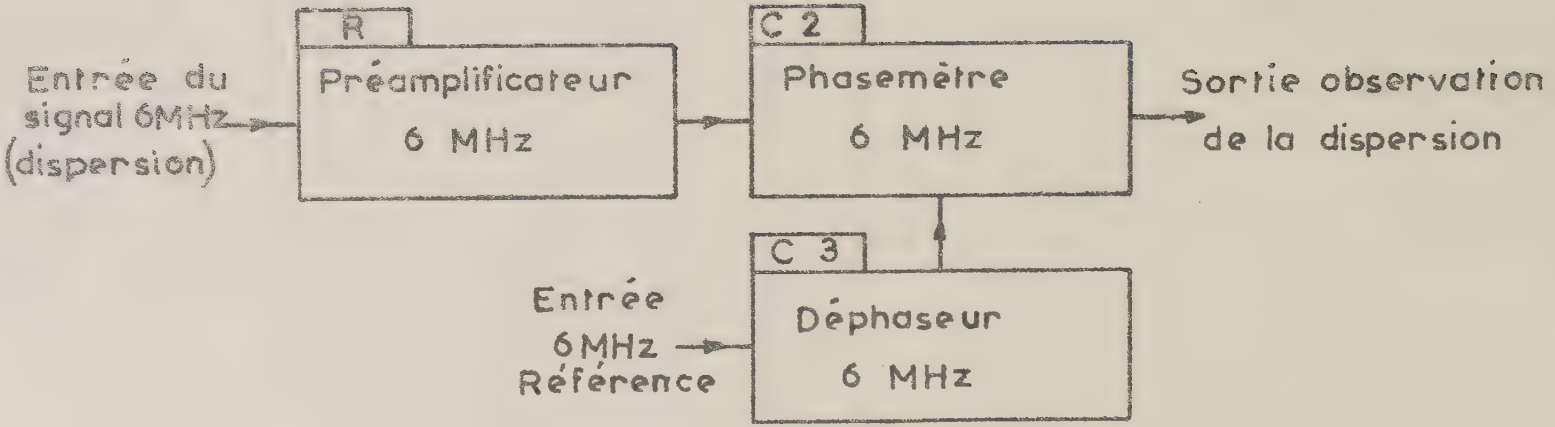


Fig.A 4 Système d'observation de la dispersion

Notons qu'un déphaseur UHF placé par exemple avant la cavité d'analyse peut remplir le même rôle que le déphaseur électronique.

On procède à la démodulation, nous l'avons dit, en maintenant la porteuse à un niveau très faible : la cavité d'analyse doit être très près de l'adaptation. De plus, il est souhaitable qu'elle soit maintenue en moyenne à l'accord de la cavité de mesure. On sait qu'au cours d'une expérience de RPE pendant laquelle on enregistre le signal, on provoque un désaccord lentement variable entre les fréquences de résonance des cavités de mesure et d'analyse, désaccord que module un désaccord rapide (à 420 Hz). Toute l'information étant portée par la modulation rapide, il n'y a aucun inconvénient à compenser, au niveau de la cavité d'analyse, le désaccord dû au balayage lent. Il y a un intérêt pratique évident à le faire parce qu'ainsi on évite la saturation du phasemètre Ph_D ou tout au moins des variations de sa sensibilité.

En toute rigueur, cette façon de faire est la seule qui conserve au système sa fidélité car celle-ci exige que la valeur moyenne du déphasage entre référence et porteuse demeure égale à $\frac{\pi}{2}$.

Le dispositif réalisant ce rattrapage de fréquence doit pouvoir suivre l'exploration lente de la raie mais sa constante de temps doit être grande devant la période de la modulation rapide. Cette tâche est confiée à un servo-moteur qui entraîne le piston d'accord de la cavité. Celui-ci répond à des variations dont la période peut atteindre 1 sec ; la tension de commande est la tension continue présente à la sortie du phasemètre Ph_D (en réalité il y a deux phasemètres Ph_D) ; un étage cathodyne assure le gain en puissance nécessaire à la commande du moteur.

Remarque

Le coefficient de réflexion Γ de la cavité dont l'expression a été donnée au chapitre II

$$\Gamma = \frac{1 - \lambda + 2 i Q_0 y}{1 + \lambda + 2 i Q_0 y}$$

provoque un déphasage φ tel que

$$\sin \varphi = \frac{4 \alpha Q_o y}{1 - \alpha^2 + 4 Q_o^2 y^2}$$

qui devient important lorsque α tend vers 1. Le phasemètre Ph_D, dans les conditions où il est utilisé, (signal beaucoup plus petit que la référence) détecte un signal $|\Gamma| P^{1/2} \sin \varphi$: la courbe de réponse du phasemètre Ph_D cesse alors d'être linéaire.

Désignons par (a) le mode de fonctionnement de Ph_D et par (b) celui qui consiste à envoyer sur le phasemètre deux tensions du même ordre de grandeur : on sait que la réponse est alors linéaire en φ quelque soit φ (la réponse est en $V\left[\sin \frac{\varphi}{2} + \cos \frac{\varphi}{2}\right]$

Nous voulons faire remarquer cependant que la sensibilité ne doit pas être évaluée de la même façon dans l'un et l'autre cas. D'après ce que nous avons vu au § D, la tension qui apparaît sur le phasemètre de mode (a) est :

$$V_a = Q \frac{\Delta F}{F_o} \quad g\, V$$

Celle V_b du cas (b) est le produit des rotations de phase exprimée en radian par la sensibilité du phasemètre exprimée en volts par radian.

$$V_b = Q \frac{\Delta F}{F_o} \times \frac{V_o}{\pi}$$

où V_o représente la tension d'attaque du phasemètre maintenue constante par des dispositifs appropriés.

Il vient

$$\frac{V_a}{V_b} = \frac{fgV}{V_o}$$

Ce rapport peut être rendu égal à 50 ou plus et cela pour le même niveau de bruit dans les deux cas. Le fonctionnement (b) n'est pas avantageux dans des systèmes d'asservissement en fréquence ou de démodulation comme les nôtres.

F - Réalisation d'une Alimentation de 2 KW pour Electro-aimant

L'électro-aimant utilisé dans le spectromètre est un électro-aimant Serre pour lequel on a réalisé une alimentation régulée en courant de 2 KW.

Nous rappelons le principe de toute alimentation régulée en courant : on compare la tension produite aux bornes d'une résistance étalon par le courant qui parcourt l'électro-aimant à une tension étalon produite par une pile. Le schéma d'ensemble de l'alimentation est représenté Fig (A 5).

L'impédance de l'électro-aimant est de 40 Ω . Le courant maximum donné par l'alimentation est voisin de 7 A. La pile est une pile Mallory au mercure. Les résistances étalon répondent à la norme K_4 (coefficient de température égal à 25.10^{-6} par degré).

Une évaluation récente de la stabilité à long terme de l'alimentation a été faite en observant la raie de Na + NH_3 dont la demi-largeur ΔH est voisine de 0,03 Gauss.

Après une demi-heure de fonctionnement, nous avons noté la position de la raie puis sa position après une heure de fonctionnement. Le centre de la raie s'était déplacé de 2 demi-largeurs de raie : la stabilité est de l'ordre de 2.10^{-5}.

En regardant les composantes alternatives de la tension aux bornes de l'électro-aimant, on n'observe qu'une composante à 100 Hz atteignant 10 mV pic à pic : à cette fréquence, la stabilité est de l'ordre de 10^{-8} (schémas (g), (h) et (i)).

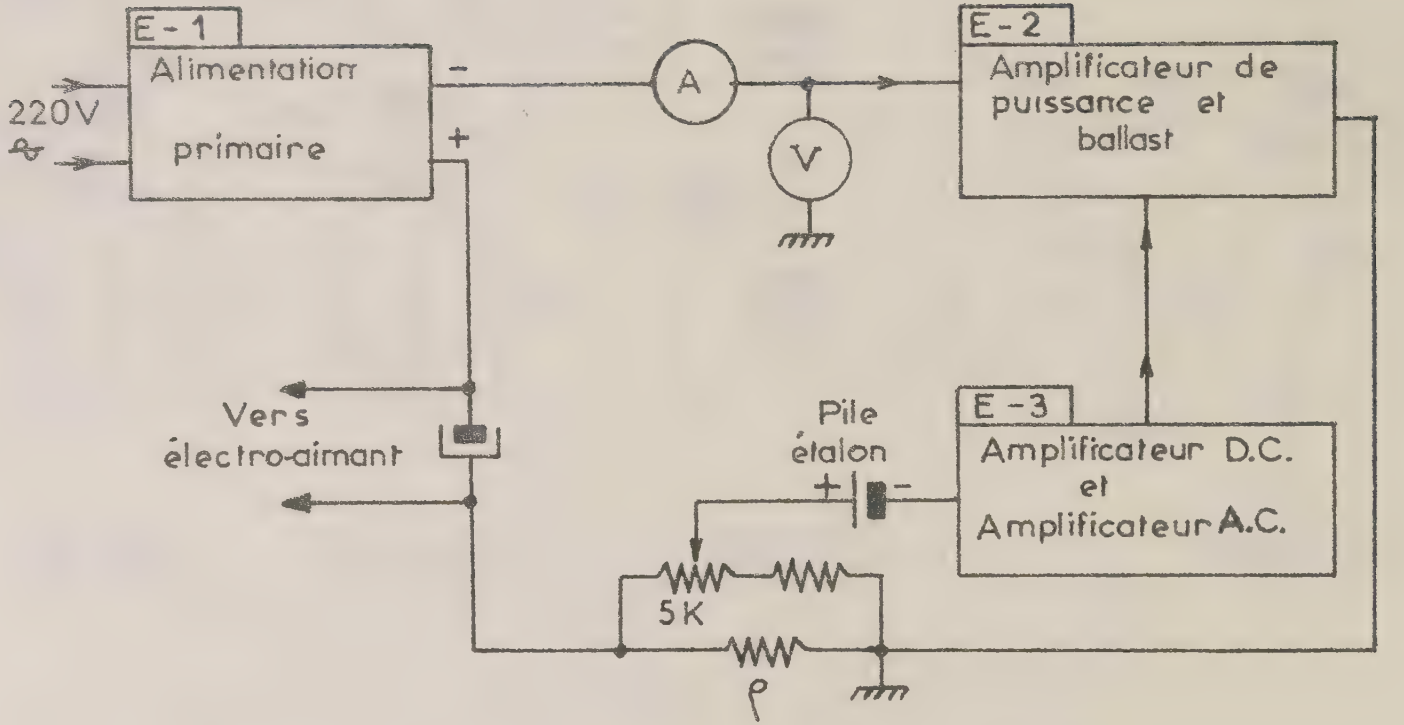
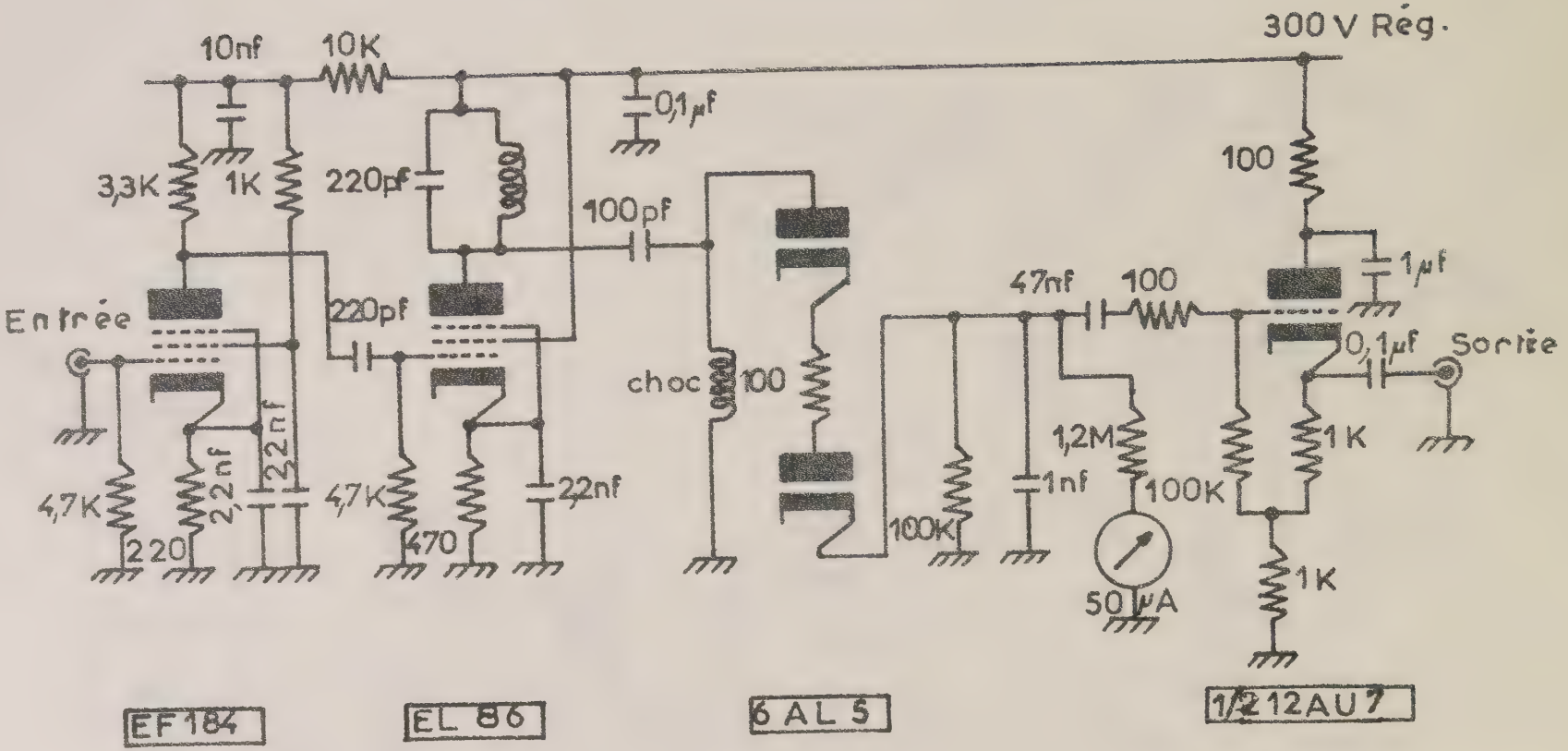


Fig.A5. Schéma d'ensemble de l'alimentation de l'électro-aimant



Scéma (a) Etages finals et détection

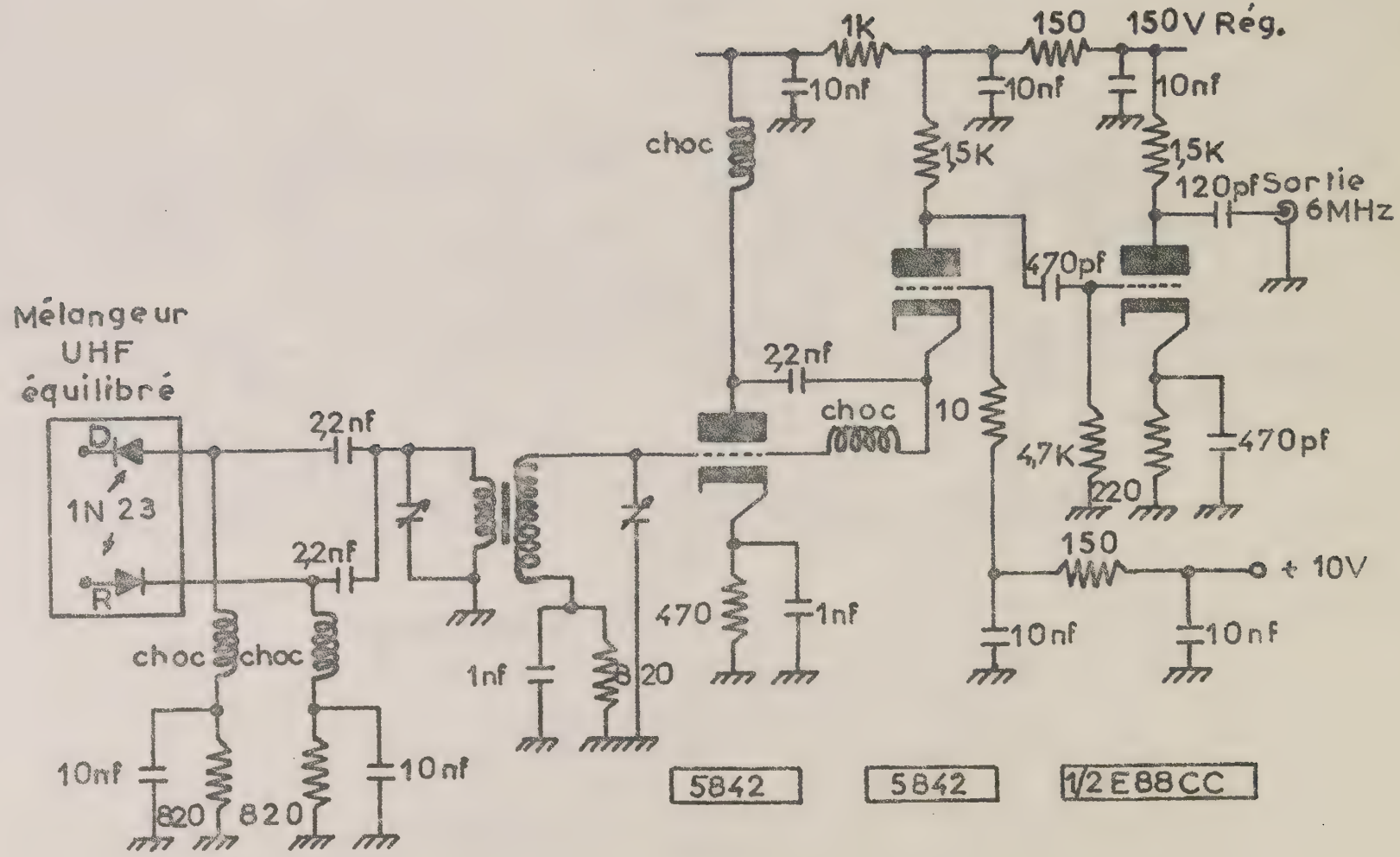


Schéma (b). Préamplificateur 6MHz

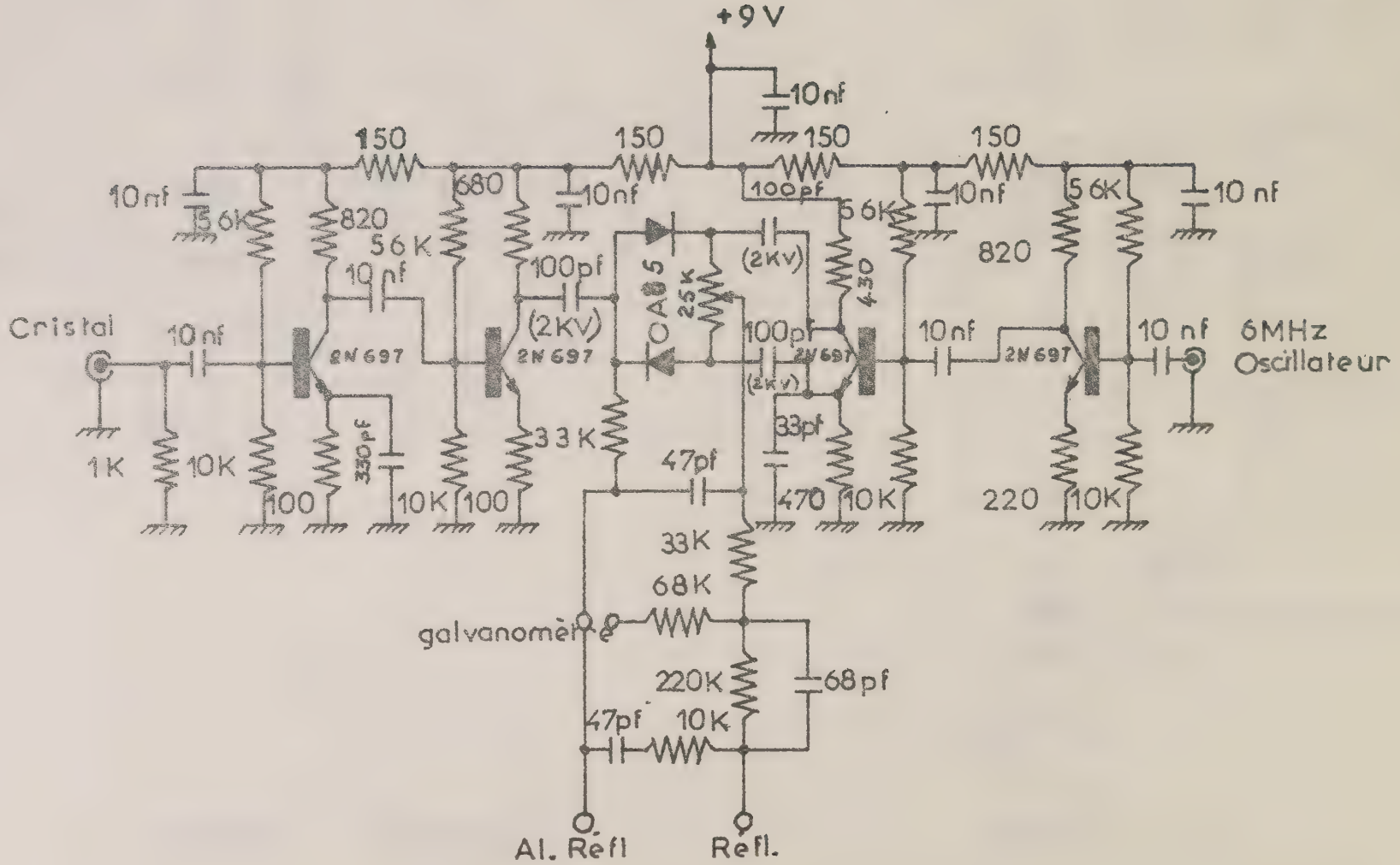


Schéma (c) - ACCROCHAGE EN PHASE 6 MHz

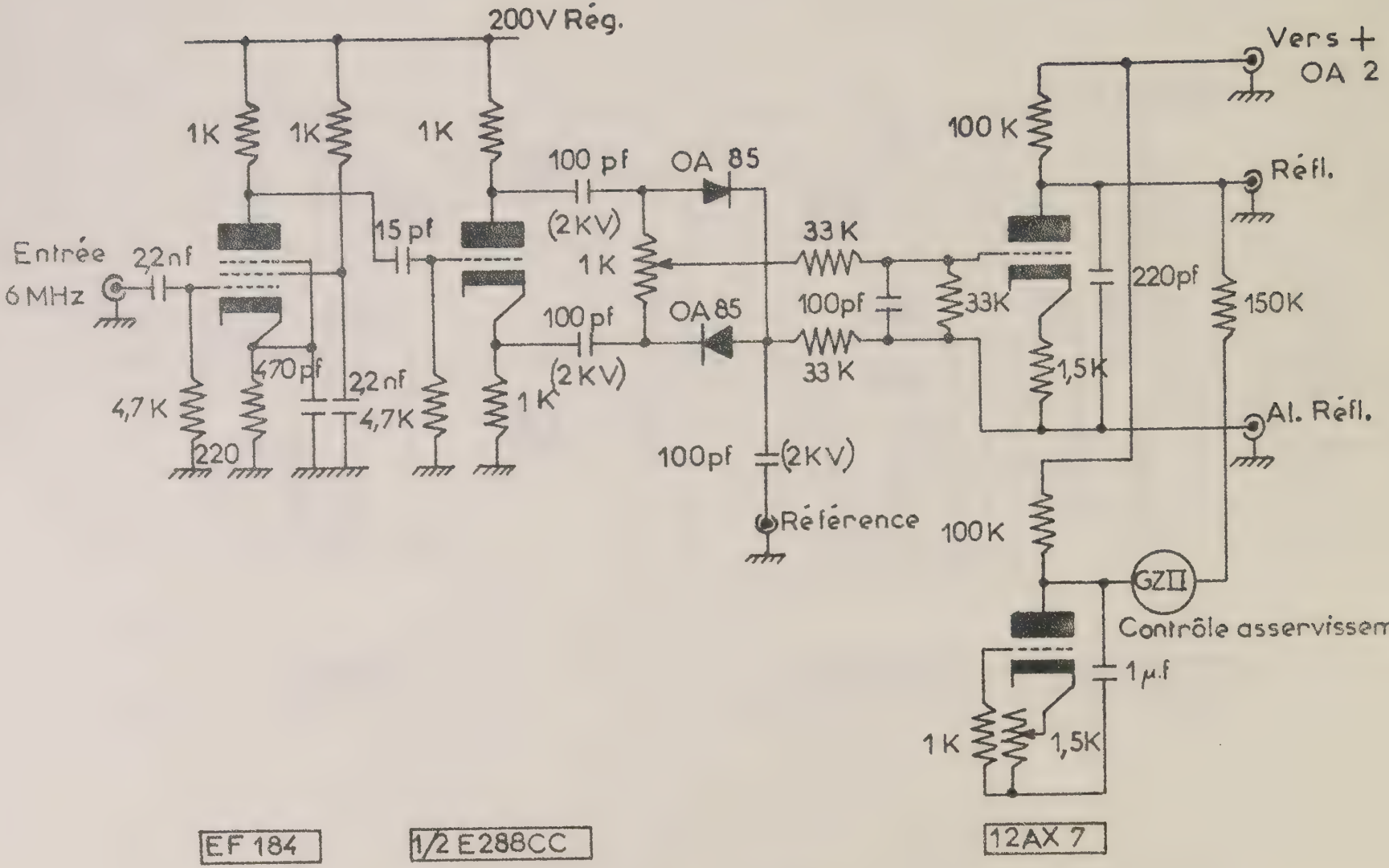


Schéma (d). Asservissement en fréquence
Phasemètre et amplificateur continu

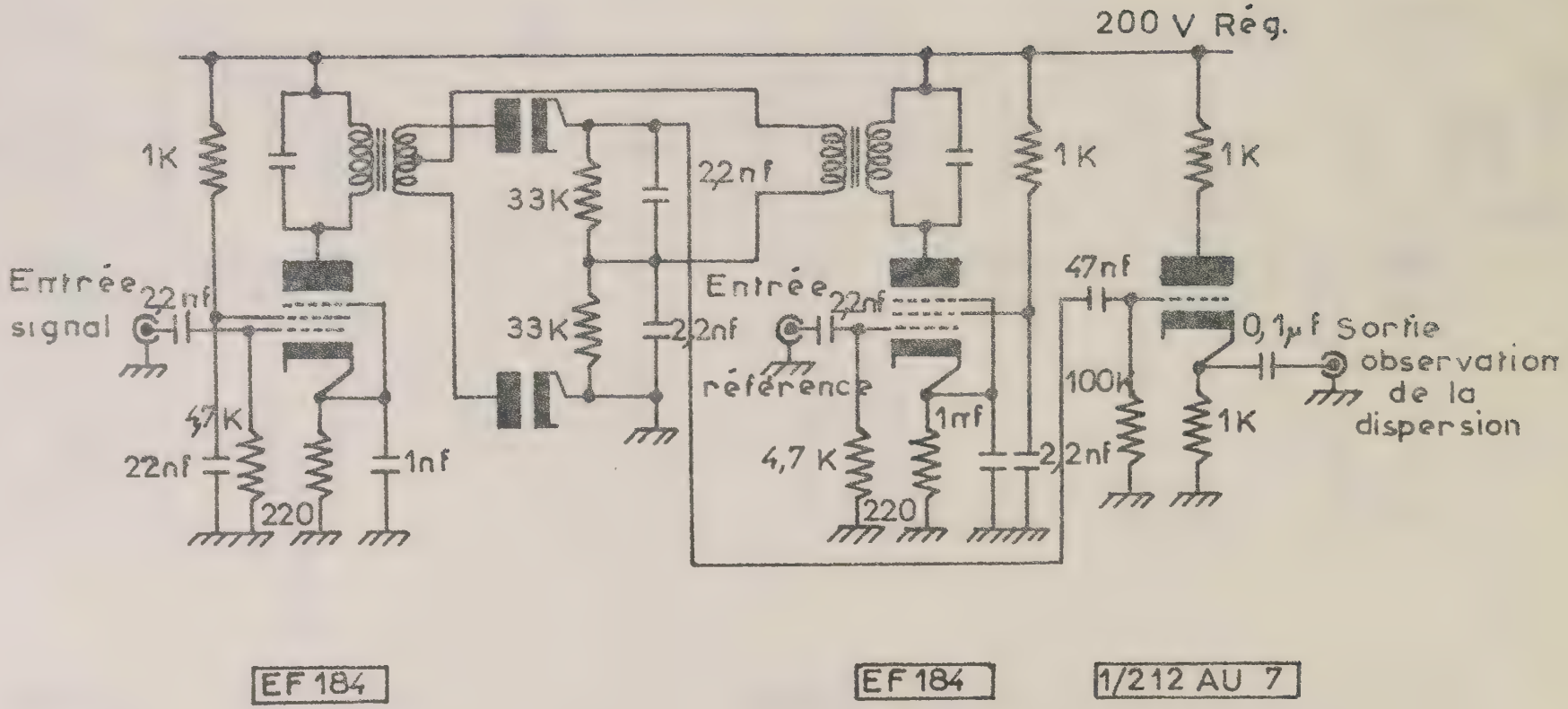


Schéma (e). Phasemètre 6MHz

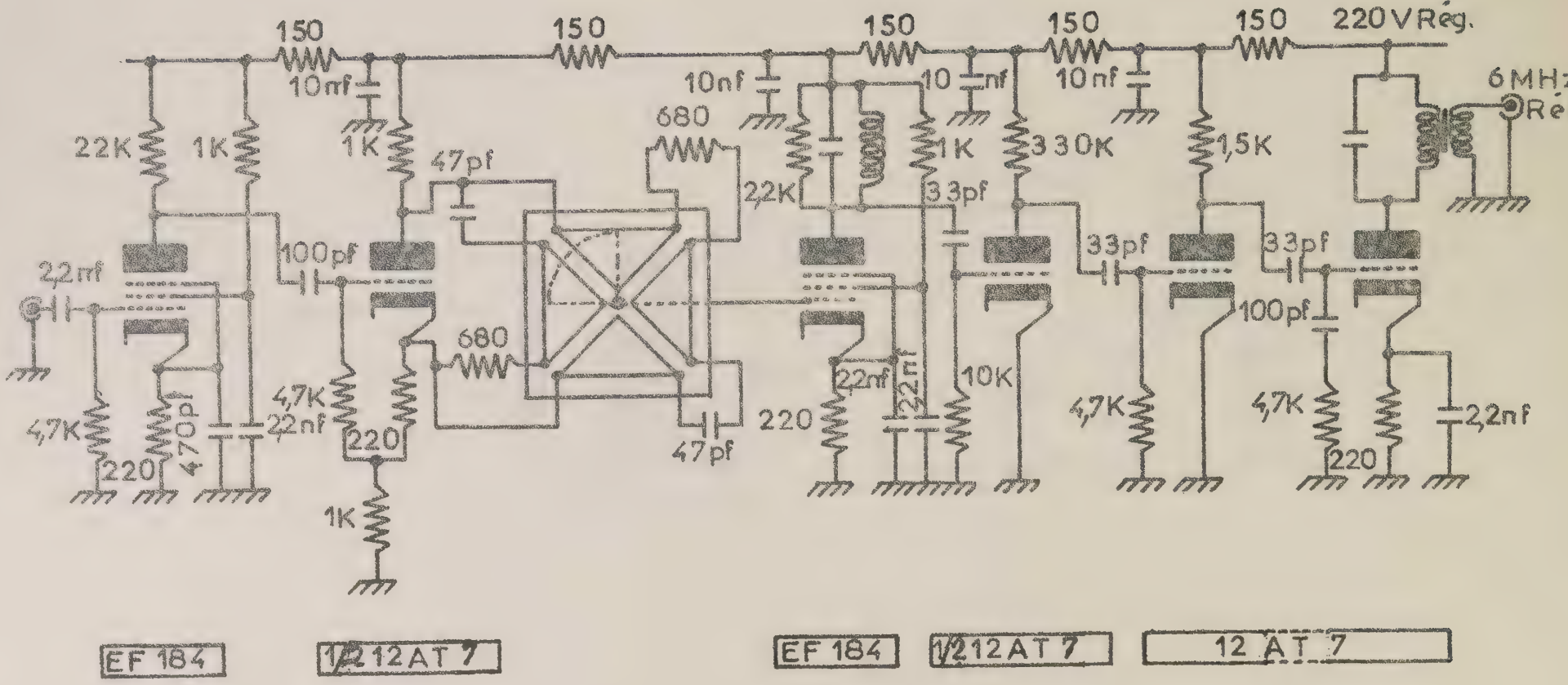


Schéma (f). Déphaseur 6MHz

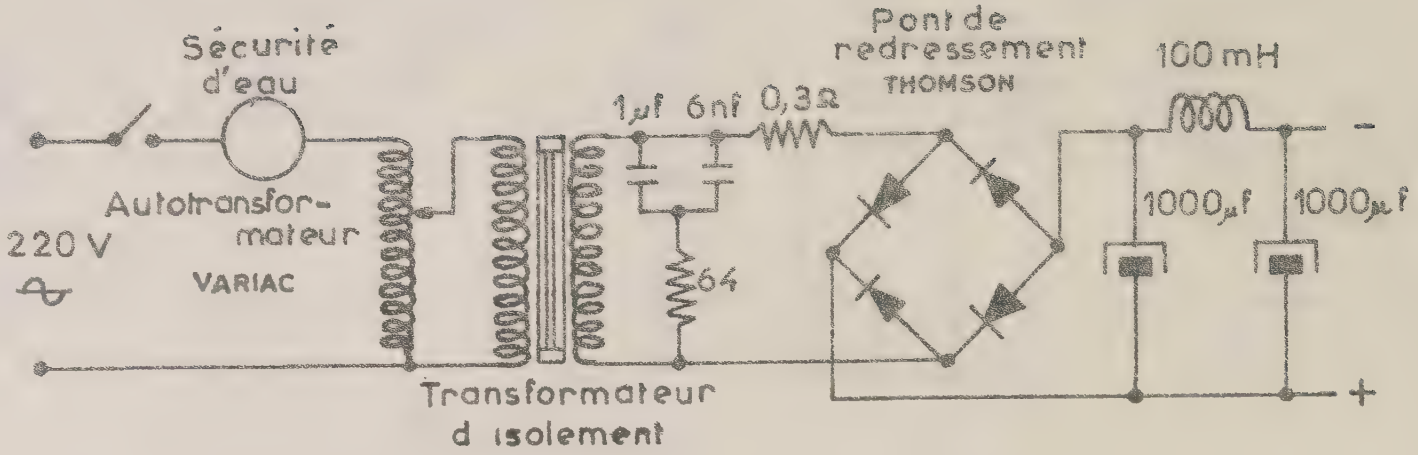


Schéma (g) Alimentation primaire

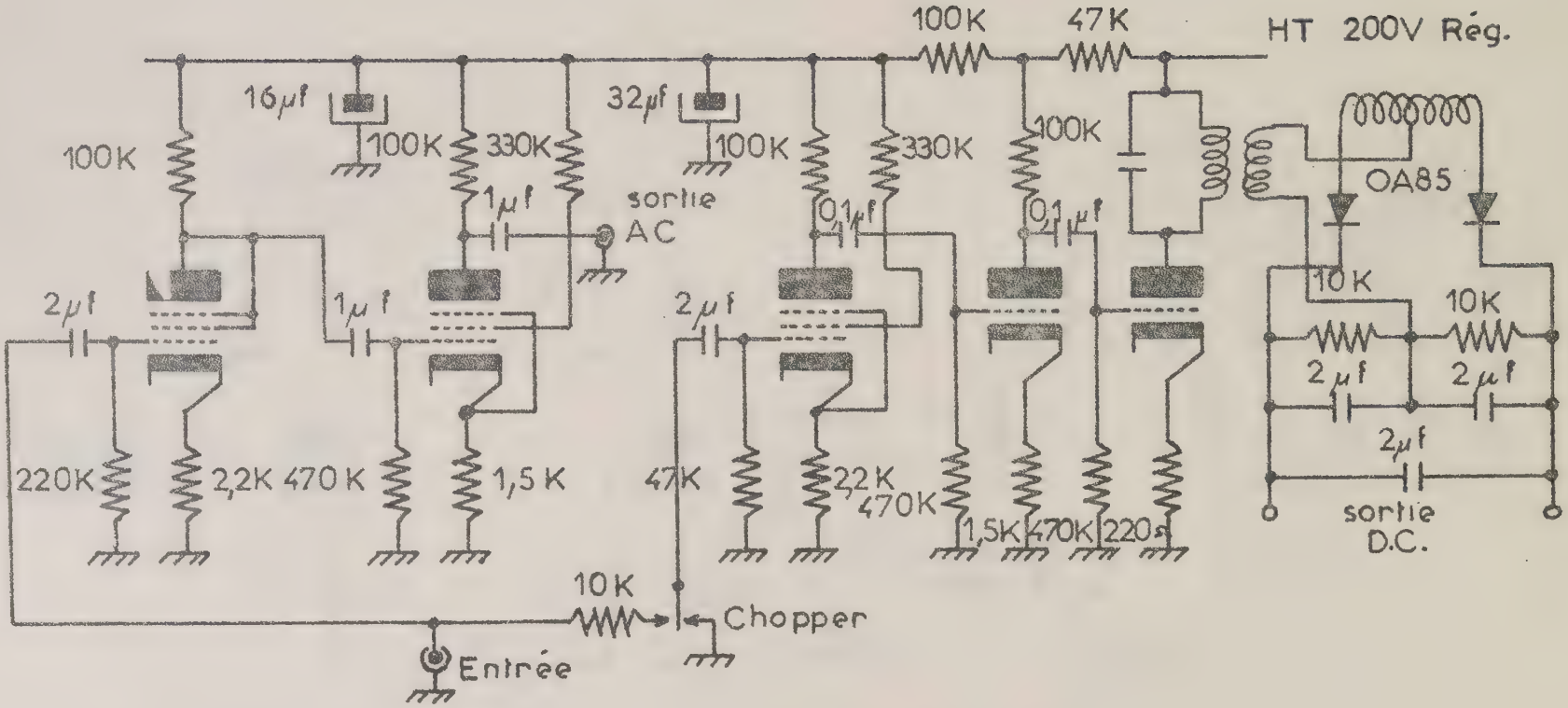


Schéma (h) Amplificateur A.C.
Amplificateur D.C.

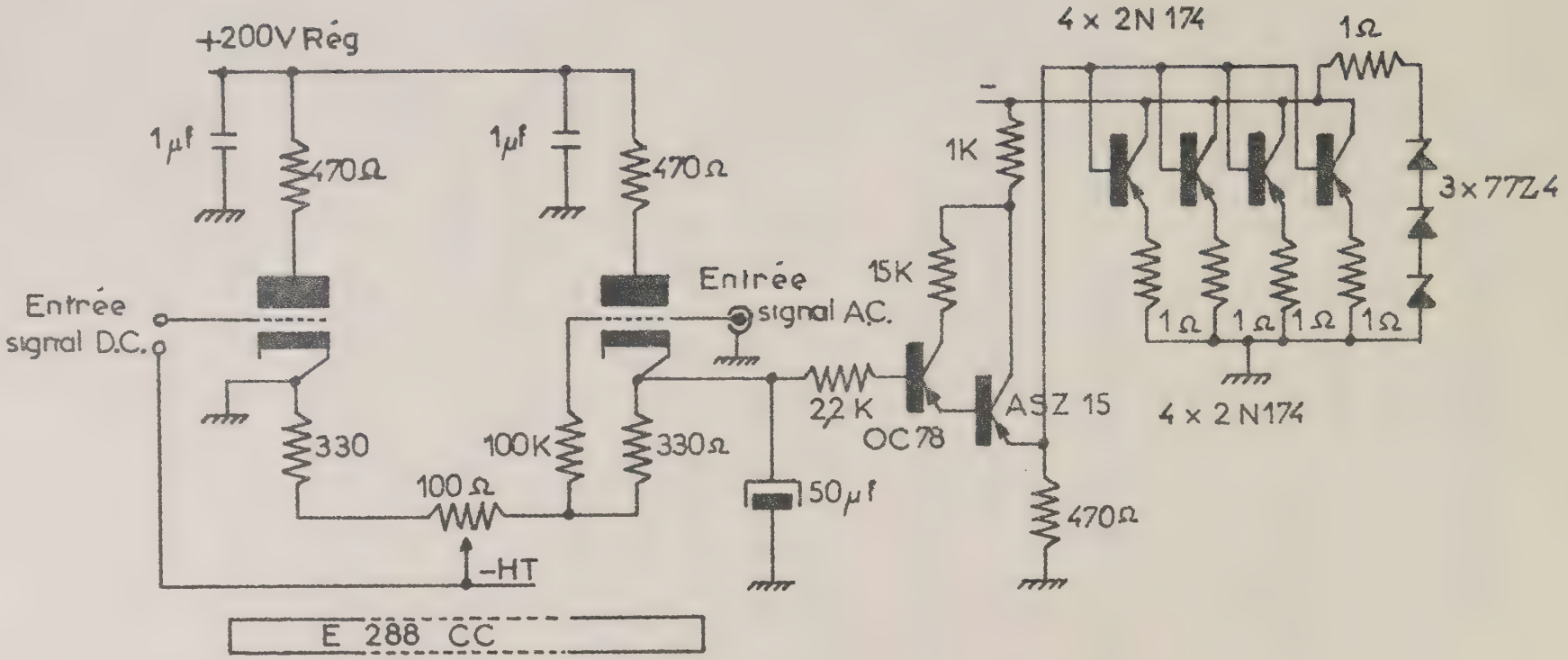


Schéma (i) Amplificateur de puissance et ballast.

BIBLIOGRAPHIE PREMIERE PARTIE

1 - J. UEBERSFELD, Thèse Paris (1955)

2 - G. FEHER, Bell System Techn. J., 36 (1957) 449 - 484

3 - J.M. HIRSHON et G.K. FRAENKEL, Rev. Sc. Inst. 26 (1955) 34

4 - M. DECAILLIOT et J. UEBERSFELD, C.R. Acad. Sc. 262 (1966) 141 - 144

5 - J.G. THEOBALD, Thèse Besançon (1962)

6 - D.T. TENEY, M.P. KLEIN et A.M. PORTIS, Rev. Sc. Instr. 32 (1961) 721

7 - H.A. BUCKMASTER et J.C. DERING, XIVe Colloque Ampère (1966)

8 - CULTER et SEARLE, Proc. IEEE, 54 (1966) 136 - 154

9 - P. MASLIN, Techn. et Cal. prat. des Syst. ass. Dunod (1958)

10 - C.H. GRAULING et D.J. HEALEY, Proc. IEEE 54 (1966) 249 - 257

11 - BOSCH et GAMBLING, J. Brit. IRE 24 (1962) 389 - 403

12 - A. CHARRU, Thèse Bordeaux 1958

13 - G. LHOTE, J. L. MOTCHANE et J.G. THEOBALD, C.R. Acad. Sc. 257 (1963) 630

14 - N. BLOEMBERGEN, E.M. PURCEL, R.V. POUND, Phys. Rev. 73 (1948) 679

15 - A.M. PORTIS, Phys. Rev. 91 (1953) 1 071

16 - M. FOURRIER, Thèse 3e Cycle Paris (1965)

17 - M. JACUBOWIEZ, Thèse, Paris (1961)

18 - G. ALQUIE , Thèse 3e cycle, Paris (1967)

19 - J.M. MULLER - Annales Scientifiques de Besançon, 3e série, Fasc. 2, (1964)

20 - G. THEOBALD, Thèse Besançon (1967)

21 - P. GRIVET et A. BLAQUIERE, Le bruit de fond, MASSON

22 - M.W.P. STRANDBERG, P.I.R.E., juillet 1955

DEUXIEME PARTIE

:+:+:+:

Chapitre I

La Méthode ENDOR

A - Introduction

Les méthodes de double résonance magnétique s'appliquent à des systèmes contenant deux sortes de moments magnétiques ($\vec{m_1}$ et $\vec{m_2}$) en interaction. L'échantillon, placé dans un champ magnétique constant H_o, est soumis à l'action de deux champs alternatifs. Lorsque des transitions entre les niveaux d'énergie de l'un des systèmes, ($\vec{m_1}$ par exemple) sont induites par l'un de ces champs, la présence d'une interaction entre les moments $\vec{m_1}$ et $\vec{m_2}$ entraîne une modification des populations des niveaux d'énergie du second système $\vec{m_2}$. Le champ intense induisant les transitions est appelé champ de pompage ; l'autre champ, généralement plus faible, permet l'observation des changements de population des niveaux de $\vec{m_2}$ sous l'effet du champ de pompage.

Lorsque les moments magnétiques sont ceux de l'électron et des noyaux, les effets de double résonance peuvent être divisés en deux grandes classes.

1 - Les effets associés à l'influence de la résonance paramagnétique électronique sur la résonance nucléaire (effet Overhauser [1] , effet solide [2] , [3]). Le champ de pompage excite essentiellement les transitions électroniques et l'on observe un changement du signal de résonance nucléaire dû à la polarisation des noyaux couplés aux électrons.

2 - Les effets associés à l'influence de la résonance nucléaire sur la résonance électronique. Contrairement au cas précédent la saturation des transitions nucléaires ne produit pas de polarisation appréciable des spins électroniques. Néanmoins, elle produit un changement dans les conditions d'observation et de saturation de la résonance électronique, et par voie de conséquence, une variation de l'absorption d'énergie par les spins électroniques. Ces effets, prévus théoriquement par Kaufler [4] et observés la première fois par Feher [5] qui en donna une interprétation qualitative, sont mis en évidence par une méthode dite de double résonance électronique et nucléaire (ENDOR)

Aussi la méthode ENDOR s'avère être un moyen fécond d'investigation des couplages entre les électrons et les noyaux.

C'est à l'application de la méthode ENDOR à l'étude de l'interaction électron-noyau des charbons que nous avons essayé, dans cette partie de notre travail, d'apporter une contribution.

Nous commencerons par exposer le principe de la méthode ENDOR dans le cas d'ENDOR locale et d'ENDOR éloignée. Puis nous décrirons l'appareillage utilisé pour l'observation des spectres ENDOR d'un charbon de saccharose G FEC 400°. Enfin nous donnerons les résultats obtenus sur ce charbon et une brève interprétation.

B - Exposé de la méthode ENDOR (ENDOR locale)

Soit un système formé de spins électroniques S et de spins nucléaires I de rapport gyromagnétique γ_e et γ_n ayant une interaction électron-noyau représentée par l'hamiltonien :

$$\mathcal{H}_i = I\, a\, S$$

a étant le tenseur d'interaction. $\mathcal{H}_i$ peut se mettre sous la forme d'une contribution dipolaire $\mathcal{H}_d$ et d'une contribution de contact $\mathcal{H}_c$

$$\mathcal{H}_i = \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_c$$

Nous allons exposer la méthode ENDOR dans le cas où l'interaction est uniquement de contact. Un tel cas se rencontre lorsque la fonction d'onde électronique a une valeur non nulle à l'emplacement du noyau : c'est le cas, par exemple, de l'interaction entre spins électroniques et spins nucléaires dans les métaux, ou bien de l'interaction entre le spin électronique et le spin nucléaire appartenant à un ion paramagnétique [6].

Le système de spin est placé dans un champ magnétique constant H de telle sorte que l'énergie d'interaction électron-noyau soit faible devant l'énergie Zeeman des spins électroniques, mais grande devant l'énergie Zeeman des spins nucléaires. L'hamiltonien du système constitué par un spin I et un spin S s'écrit

$$\mathcal{H} = -\hbar\gamma_e H S_z + \vec{AI}.\vec{S} - \hbar\gamma_n H I_z$$

Les niveaux d'énergie de $\mathcal{H}$ sont donnés au premier ordre en A par

$$W_{Mm} = - \gamma_e \hbar H M + A Mm - \gamma_n \hbar H m$$

où M et m sont respectivement les nombres quantiques magnétiques électronique et nucléaire que nous supposerons tous deux égaux à $\frac{1}{2}$. Les niveaux énergétiques W_{Mm} sont montrés sur la figure 1 dans le cas où γ_e est négatif et γ_n positif.

Les transitions possibles sont formées de deux transitions électroniques ($\Delta M = \pm 1$, $\Delta m = 0$) distantes de $h\nu_e \pm \frac{A}{2}$ et de deux transitions nucléaires ($\Delta M = 0$, $\Delta m = \pm 1$) que l'on désigne par $h\nu'_n$ et $h\nu''_n$, telles que

$$h\nu'_n = \tfrac{1}{2} A - \hbar \gamma_n H$$

$$A >> \hbar \gamma_n H$$

$$h\nu''_n = \tfrac{1}{2} A + \hbar \gamma_n H$$

On peut noter que ces fréquences sont différentes de la fréquence de Larmor des noyaux dans le champ magnétique appliqué. On a encore

$$\nu'_n + \nu''_n = \frac{A}{h}$$

$$\nu''_n - \nu'_n = \frac{\gamma_n H}{\pi}$$

On voit que la mesure de ν'_n et ν''_n permet de déterminer A et γ_n.

Supposons que l'on sature la transition électronique permise AD qui est telle que $W_A - W_D = h\nu_e + \frac{A}{2}$. L'intensité de cette transition, proportionelle à la différence de population (DDP) des niveaux A et D est réduite par la saturation. On induit alors la transition nucléaire AB à l'aide d'un champ de fréquence ν'_n. Si les populations des niveaux d'énergie A et B sont, soit égalisées par saturation, soit inversées par passage adiabatique rapide, on assiste à une désaturation de la transition de résonance électronique se traduisant par une augmentation du signal de RPD.

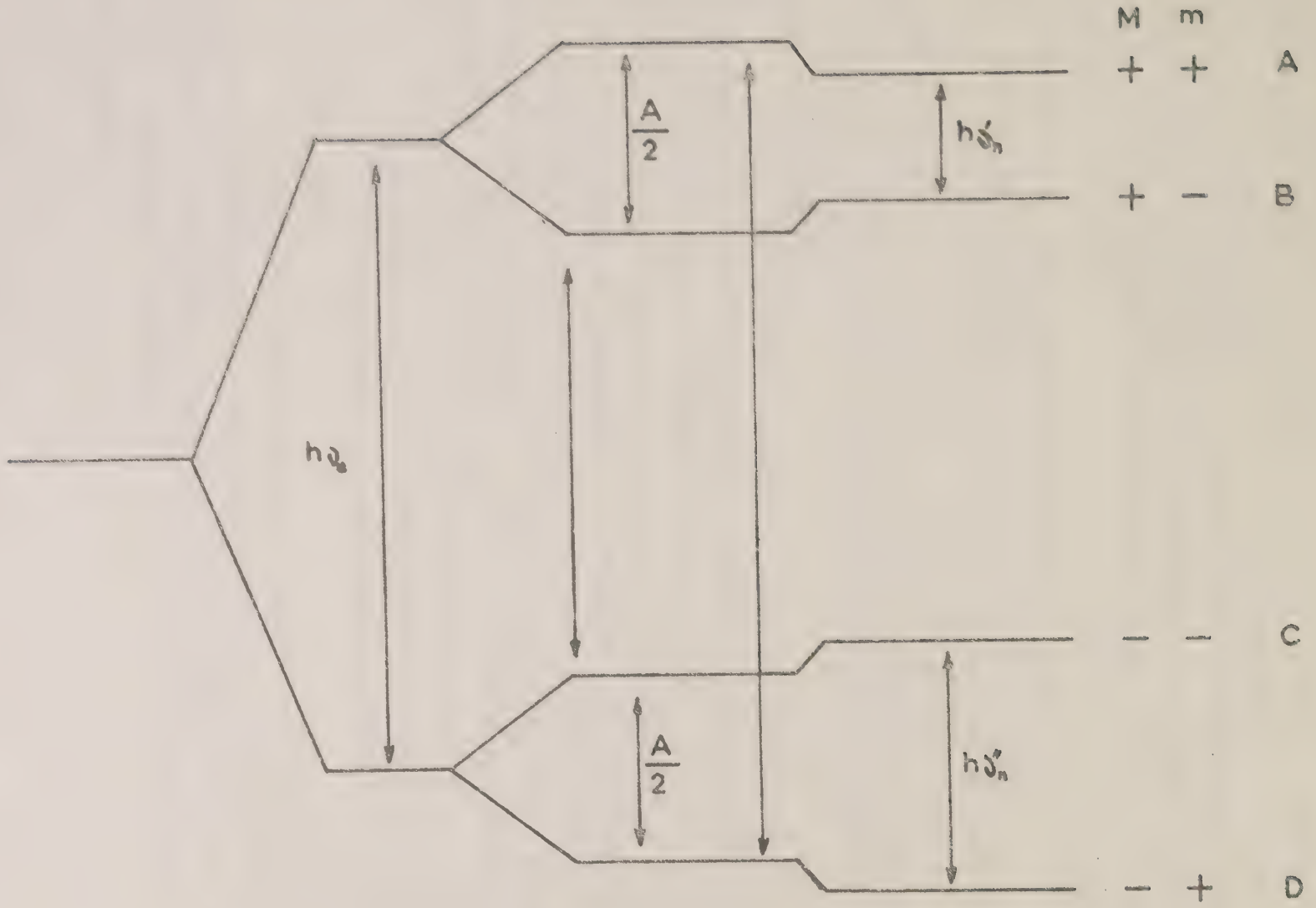


Fig:1 NIVEAUX MAGNETIQUES D'UN SPIN ELECTRONIQUE COUPLE AVEC UN SPIN NUCLEAIRE $I = \frac{1}{2}$

On a représenté sur la Figure 2, l'évolution de la différence des populations des niveaux AD au cours d'une expérience ENDOR où l'on sature successivement AB puis CD, ainsi que celle des populations relatives des niveaux d'énergie A B C D. La quantité 2 ε représente la différence des populations électroniques à l'équilibre thermique. On a négligé les différences des populations nucléaires devant les différences de populations électroniques, ($\frac{\gamma_e}{\gamma_n} \sim 10^3$), et supposé que

que la relaxation spin réseau électronique n'agit pas, cas qui ne peut représenter la réalité qu'à très basse température.

En réalité lorsqu'on travaille en régime permanent, il faut tenir compte à la fois de la relaxation électronique et nucléaire, mais les données qualitatives précédentes ne sont pas modifiées et l'application du champ de résonance nucléaire H_2 désature la résonance électronique.

Il en est de même lorsqu'au lieu de travailler sur une raie de RPE présentant une structure hyperfine résolue, on travaille sur une raie inhomogène (structure hyperfine non résolue) ; les "paquets de spins" correspondent aux composants hyperfins de la raie. L'analyse détaillée du phénomène est complexe [7] mais les résultats qualitatifs restent ceux déjà énoncés : ici la désaturation de la RPE provient du fait que le paquet de spins saturé change de fréquence de résonance lorsque le champ H_2 sature la résonance nucléaire des noyaux en interaction avec les spins électroniques.

Dans ce dernier cas, l'avantage de la méthode ENDOR tient à ce que l'on peut déterminer A (constante hyperfine) sans que la raie soit résolue.

Un exemple particulièrement typique et célèbre est celui du centre F (défaut d'un ion négatif remplacé par un électron) dans le chlorure de potassium qui permit à Feher [8] de retrouver des résultats antérieurs, notamment sur les fonctions d'onde, avec une précision accrue.

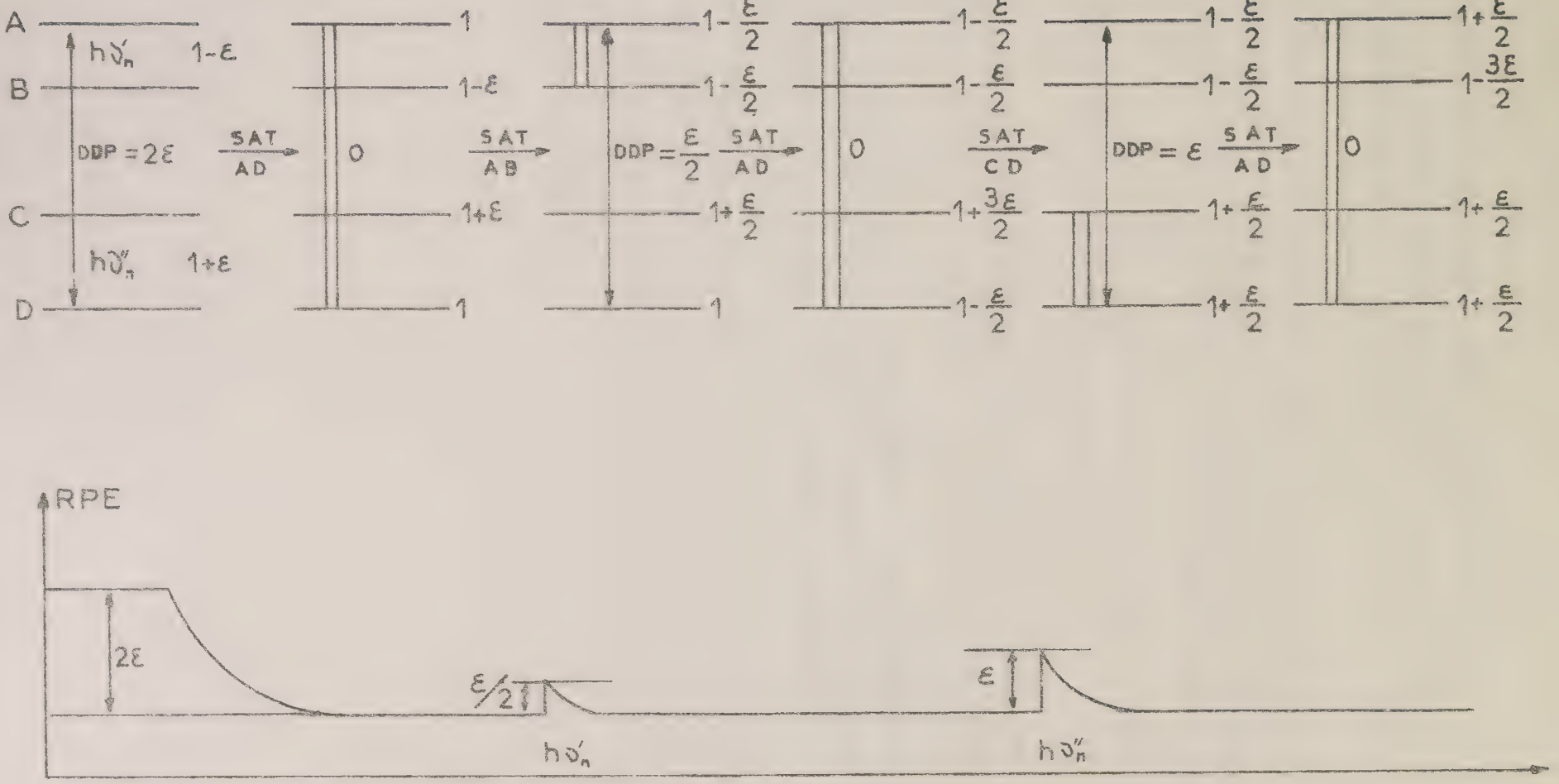


Fig : 2 EVOLUTION DES POPULATIONS DES NIVEAUX

En résumé, une expérience ENDOR s'effectue de la manière suivante : on fixe le champ magnétique H et la fréquence électronique ν_e de telle sorte que $h\nu_e + \frac{A}{2} = \gamma_e H$, la puissance d'hyperfréquence étant d'un niveau suffisant pour saturer la RPE. On balaye lentement la fréquence nucléaire et on enregistre les variations du signal d'absorption ou de dispersion paramagnétique électronique χ'' ou χ'. Un tel spectre est représenté schématiquement Fig. 3 a.

La figure 3 b montre un enregistrement obtenu avec un échantillon de KCL contenant des centres F.

La méthode ENDOR qui appartient à la catégorie générale des méthodes dites de détection déclenchée, présente deux avantages :

1 - La résolution par rapport à une expérience de RPE est améliorée et multipliée par 10^3, rapport de la largeur de raie électronique ($\sim$ 10 MHz) à la largeur de raie nucléaire ($\sim$ 10 KHz)

2 - On peut espérer une plus grande sensibilité que dans une expérience de résonance nucléaire habituelle, le gain étant d'un ordre de grandeur comparable au rapport des énergies mises en jeu, c'est-à-dire au rapport des fréquences des transitions électroniques et nucléaires.

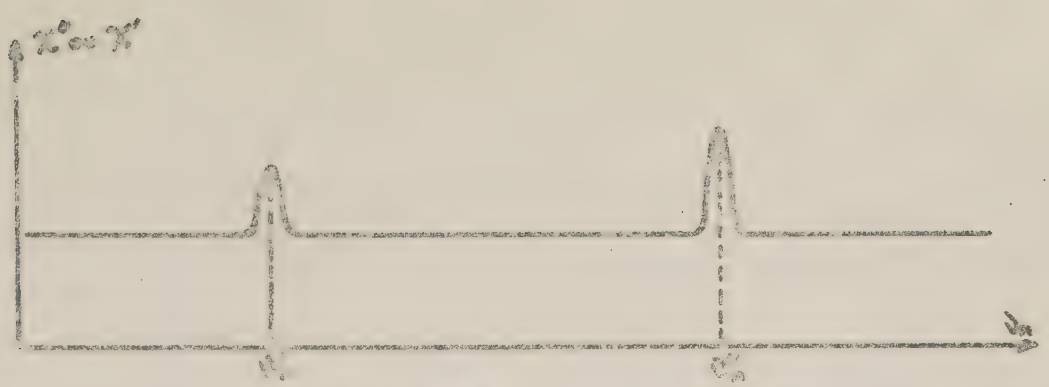


Fig : 3a

Fig : 3b

C - ENDOR éloigné

Depuis 1960, un nouveau phénomène du type ENDOR a été observé et étudié par Lambe, Laurance, Mc Irvine et Terhune [9]. Il est obtenu à des fréquences nucléaires qui sont les fréquences de Larmor des noyaux éloignés, c'est-à-dire des noyaux qui sont suffisamment loin de l'électron pour que la résonance ne présente pas de déplacement appréciable dû à la présence de l'électron. Pour cette raison, cet effet a reçu le nom de "distant ENDOR" en anglais ; nous dirons ENDOR éloigné.

Considérons le cas le plus simple d'un spin électronique S et d'un spin nucléaire I, ayant une interaction dipolaire $\mathcal{H}_d$: l'hamiltonien des spins s'écrit :

$$\mathcal{H} = -\hbar \gamma_e H S_z - \hbar \gamma_n H I_z + \mathcal{H}_d \qquad (1)$$

avec

$$\mathcal{H}_d = \frac{\hbar^2 \gamma_e \gamma_n}{r^3} \left[\vec{I}.\vec{S} - \frac{3(\vec{I}.\vec{r})(\vec{S}.\vec{r})}{r^2} \right]$$

où r est la distance entre I et S.

Lorsque $\mathcal{H}_d$ est faible devant les énergies Zeeman de I et de S, les deux premiers termes de l'équation (1) sont seulement et les niveaux d'énergie sont donnés par :

$$W_{M,m} = -\hbar \gamma_e M H - \hbar \gamma_n m H \qquad \left(M = \pm \tfrac{1}{2} \quad m = \pm \tfrac{1}{2}\right)$$

Soient $\varphi(M,m)$ les fonctions d'onde associées à ces niveaux d'énergie et représentées Figure 4 a.

Examinons l'effet de perturbation de $\mathcal{H}_1$. Les termes séculaires en $S_z I_z$ ne perturbent pas les niveaux d'énergie définis ci-dessus. Par contre, les termes non séculaires mélangent les fonctions d'onde $\varphi(M, m)$. Le mélange dû au terme en $S_z(I_x \pm iI_y)$ de $\mathcal{H}_1$ est proportionnel à γ_e, tandis que celui dû aux deux autres termes est proportionnel à γ_n. En négligeant l'effet de ces derniers, on obtient les fonctions d'onde à l'ordre un, désignées par $\Psi(M, m)$ (figure 4 a'). $\Psi(M, m)$ sont donnés par les relations :

$$\Psi(+\,-) = \varphi(+\,-) + q\,\varphi(+\,+)$$
$$\Psi(+\,+) = \varphi(+\,+) - q^*\,\varphi(+\,-)$$
$$\Psi(-\,-) = \varphi(-\,-) - q\,\varphi(-\,+)$$
$$\Psi(-\,+) = \varphi(-\,+) + q^*\,\varphi(-\,-)$$

Le coefficient de mélange q est

$$q = \frac{3}{4}\left(\frac{\hbar\,\gamma_e}{r^3 H}\right) \sin\theta\cos\theta\,\exp -i\varphi$$

où l'on a fait la transformation de coordonnées x, y, z en r, θ, φ.

Les populations des niveaux sont déterminées par les transitions de relaxation spin-réseau électroniques et nucléaires qui tendent à établir les rapports de populations à l'équilibre thermique, soit :

$$\frac{N_{+\,+}}{N_{-\,+}} = \exp -\Delta \qquad \frac{N_{+\,-}}{N_{-\,-}} = \exp -\Delta$$

$$\frac{N_{+\,-}}{N_{+\,+}} = \exp -\delta \qquad \frac{N_{-\,-}}{N_{-\,+}} = \exp -\delta$$

avec

$$\Delta = \frac{\hbar\,|\gamma_e|H}{kT} \qquad \delta = \frac{\hbar\,\gamma_n H}{kT}$$

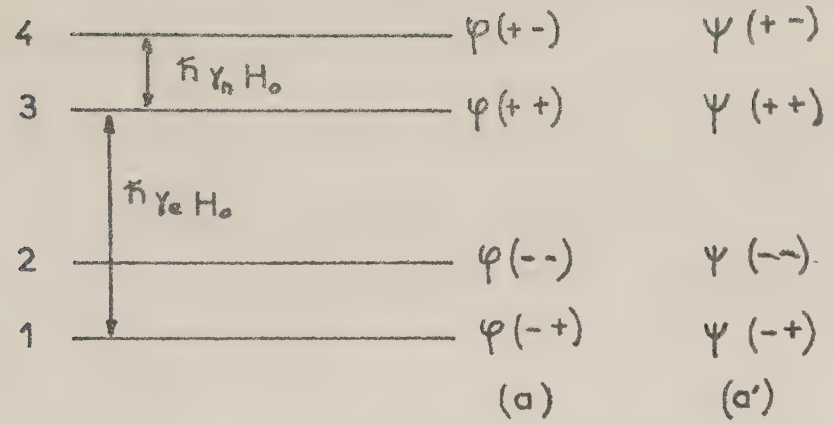


Fig : 4a

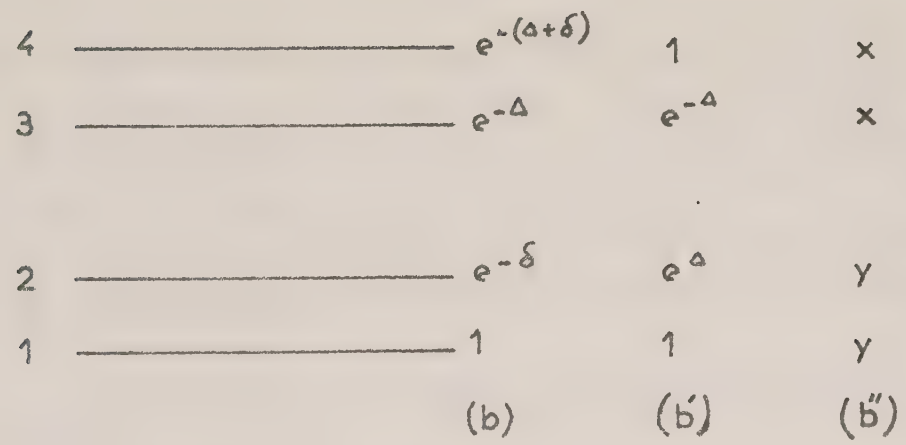


Fig : 4b

Appliquons un champ hyperfréquence $2 H_1 \cos 2\pi \nu_e t$, perpendiculaire à H . Il induit les transitions permises 1 ->3 et 2 ->4 pour une valeur H_o du champ telle que $\gamma_e H_o = 2\pi \nu_e$ avec une probabilité W_1. Il induit de plus les transitions 1 ->4 et 2 ->3 "interdites" en l'absence d'interaction dipolaire pour des valeurs du champ H telles que

$$H_+ = H_o \left(1 + \left|\frac{\gamma_n}{\gamma_e}\right|\right) \qquad H_- = H_o \left(1 - \left|\frac{\gamma_n}{\gamma_e}\right|\right)$$

avec des probabilités respectives de transition W_2 et W_3.

W_1 est proportionnelle à H_1^2 ; W_2 et W_3 sont proportionnelles à $\frac{3}{10}\left(\frac{h\,\gamma_e}{r^3_H}\right)^2 H_1^2$

Supposons que l'on sature la transition 1→4. Les populations initiales des niveaux représentés Figure 4 b sont modifiées et se répartissent dans les niveaux suivant la Figure 4 b' : il y a variation de la polarisation nucléaire [10]. Si un champ de résonance H_2, appliqué à la fréquence $\frac{\gamma_n H_o}{2\pi}$ des transitions nucléaires, est suffisamment fort pour saturer les transitions nucléaires, les populations des niveaux 1 et 2 d'une part, et 3 et 4 d'autre part, sont égalisées (Figure 4 b"), les valeurs x et y des populations étant déterminées par les processus de relaxation spin-réseau. D'après la figure 4 b", on voit que les populations électroniques sont modifiées, et l'on observe un changement d'intensité de la raie de transition permise.

Une expérience d'ENDOR éloignée peut être réalisée de la façon suivante.

1) On fixe la fréquence ν_e du champ d'hyperfréquence H_1.

2) On se place en différents points de la raie électronique en donnant au champ magnétique H différentes valeurs autour de celles du champ de résonance $H_o = \frac{2\pi \nu_e}{\gamma_e}$

3) Pour chacune des valeurs du champ H on induit fortement les transitions nucléaires à la fréquence de Larmor $\frac{\gamma_n H}{2\pi}$ des noyaux distants.

On détecte alors le signal de résonance qui est soit l'absorption, soit la dispersion, en fonction du champ H.

Sur les figures 5 (a) et 6 (a) sont montrées en pointillé les courbes χ''_{rf} et χ'_{rf} obtenues au cours d'une expérience ENDOR lorsque le champ H_2 est appliqué, les courbes en trait plein représentant respectivement l'absorption et la dispersion lorsque les transitions nucléaires ne sont pas saturées. Le signal ENDOR est la différence $\chi''_{rf} - \chi''_0$ Fig. (5a') ou $\chi'_{rf} - \chi'_0$ (6a')

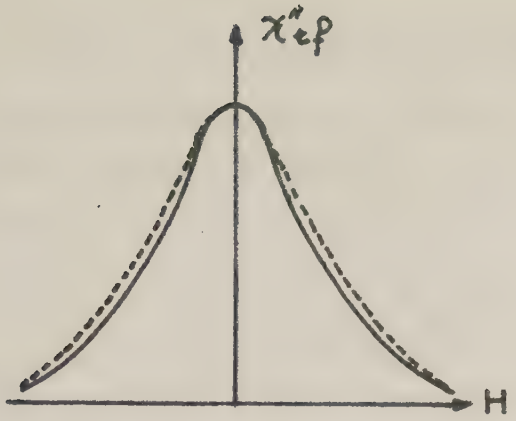


Fig : 5a

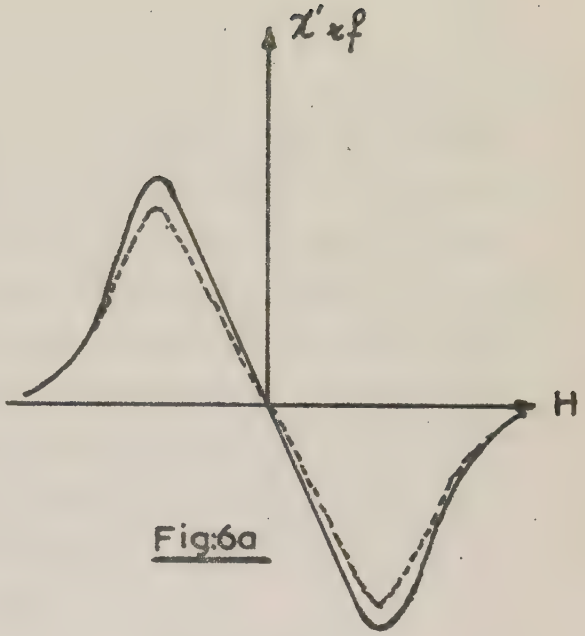


Fig:6a

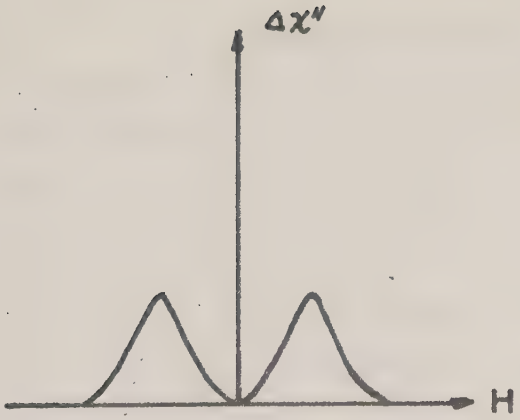


Fig : 5a'

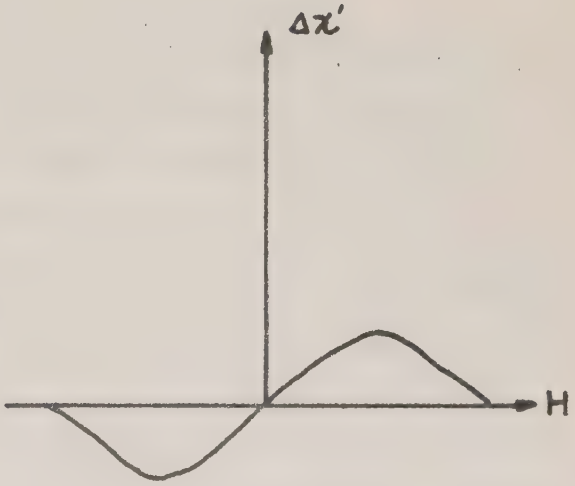


Fig:6a'

Chapitre II

Appareillage ENDOR

A - Choix d'une technique ENDOR

Tout spectromètre pour double résonance se compose de deux appareillages distincts servant à exciter, l'un, les transitions électroniques, l'autre, les transitions nucléaires, l'excitation se faisant dans la cellule de mesure constituée par un ensemble composé d'une cavité hyperfréquence et d'une bobine haute fréquence. Outre la partie excitation, l'appareil comporte une partie détection qui distingue le spectromètre pour double résonance électronique et nucléaire (détection des transitions électroniques) du spectromètre pour double résonance nucléaire (détection des transitions nucléaires).
La construction d'un spectromètre ENDOR comporte la réalisation

1° - d'un spectromètre pour RPE

2° - d'un système produisant le champ nucléaire.

I - L'appareillage RPE d'un spectromètre ENDOR

Le signal ENDOR se traduisant par une variation faible du signal électronique, le spectromètre de RPE doit être d'abord un appareil sensible. Il doit permettre ensuite la saturation des transitions électroniques et conserver si possible une bonne sensibilité aux forts niveaux de puissance P. Enfin lorsqu'on s'intéresse comme nous le faisons aux expériences d'ENDOR éloignée, il doit permettre l'observation de la dispersion. L'appareil décrit dans la première partie de ce travail répond à ces exigences : il constitue la partie RPE du spectromètre ENDOR réalisé au Laboratoire de l'Horloge Atomique et que nous avons décrit dans la première partie de notre mémoire.

On comprend à présent pourquoi nous avons choisi une moyenne fréquence de 6 MHz. Il nous a semblé en effet, prudent de faire battre les klystrons à une fréquence inférieure aux fréquences nucléaires possibles, ou, du moins, inférieure à la fréquence ENDOR

la plus probable dans nos expériences, à savoir la fréquence de Larmor des protons (14 MHz dans un champ de 3 000 Gauss).

En effet, le générateur de puissance nucléaire est une source de rayonnement qu'un récepteur sensible capte inévitablement, (vu sa proximité) quelles que soient les précautions prises, dès que la fréquence de l'énergie rayonnée est proche de la fréquence centrale des amplificateurs. Nous avons effectivement constaté ce fait ; Cook [11] dans son spectromètre signale le même inconvénient. Nous avons donc adopté comme valeur de la moyenne fréquence une valeur nettement inférieure à 14 MHz, à savoir 6 MHz.

II L'appareillage nucléaire

La condition de passage adiabatique à travers la raie nucléaire $\left(\frac{H_2}{\frac{dH}{dt}} < T_2\right)$ conduisant à des temps de passage court, on a choisi de saturer les transitions nucléaires. On a besoin pour cela de champs H_2 importants, de l'ordre de plusieurs gauss. Pour obtenir des champs d'une dizaine de gauss, on doit emmagasiner dans le circuit oscillant de haute fréquence plusieurs dizaines de Watts. Le générateur du champ nucléaire devra être capable de fournir cette puissance.

On peut échapper au générateur de forte puissance en travaillant aux basses températures : le champ H_2 nécessaire à la saturation des transitions nucléaires devient moins important puisque les temps de relaxation spin-réseau s'allongent.
Nos expériences se faisant à température ordinaire ou au minimum à 77° K, ce qui, pour les charbons, modifie très peu les conditions de saturation, nous devons donc réaliser un générateur de haute fréquence puissant.

Le circuit de haute fréquence qui produit H_2 doit pouvoir emmagasiner cette puissance d'une part, d'autre part l'excitation des transitions nucléaires doit se faire en affectant aussi peu que possible les propriétés électriques et mécaniques de la cavité de mesure. Ces problèmes qui intéressent la cellule de mesure seront repris en détail au § C.

Pour conserver les avantages de la détection synchrone en basse fréquence, il était souhaitable de moduler le phénomène ENDOR,

modulation qui peut être obtenue en faisant varier de manière périodique soit l'amplitude de H_2, soit sa fréquence. Le système doit donc permettre, outre le balayage lent de la fréquence de H_2 (balayage nécessaire pour tracer les courbes ENDOR), la modulation en fréquence ou en amplitude de H_2. La fréquence de modulation doit être choisie en fonction de deux critères.

1°) la sensibilité : nous avons vu dans la première partie qu'il y avait intérêt à la choisir assez élevée de manière à s'affranchir le plus possible du bruit de fréquence du klystron-source.

2°) la fidélité : si l'on veut obtenir un signal ENDOR dont la forme contienne des informations physiques, il faut que la fréquence de la modulation soit inférieure aux fréquences caractéristiques du système de spins électroniques et nucléaires, celles-ci dépendant elles-mêmes des temps de relaxation électronique et nucléaire et des puissances de saturation mises en jeu.

Dans ces conditions et pour donner à notre appareillage la possibilité d'étudier l'ensemble des phénomènes ENDOR, nous avons choisi une période de modulation inférieure au temps de relaxation le plus long (dans notre système).

Les conditions 1) et 2) sont donc contradictoires ce qui nous a conduit à choisir une valeur de "compromis" de 420 Hz pour la fréquence de modulation.

Enfin, pour ce qui est du mode de modulation, on a préféré moduler en fréquence la puissance nucléaire.

L'expérience nous a appris, en effet, que lorsque H_2 est modulé en amplitude, le spectromètre, en l'absence de tout signal ENDOR, détecte un signal dont la fréquence est à la fréquence F de la modulation. On constate alors que l'application périodique de la puissance nucléaire a pour résultats de moduler à la fois le coefficient de surtension et la fréquence de résonance de la cavité ce qui provoque un signal parasite à la fréquence F. Ce signal sature l'amplificateur lock-in ou tout au moins provoque des déplacements de la ligne de base lorsqu'on balaye la fréquence nucléaire. Cet effet est particulièrement marqué dans notre appareil où les niveaux de puissance électronique et nucléaire sont importants (§ D).

B - Description de l'appareillage ENDOR

Le schéma de la partie ENDOR du spectromètre est représenté Figure 7. L'appareillage comprend une partie propre à l'excitation des transitions nucléaires, une autre destinée à la détection synchrone basse fréquence du signal ENDOR.

I L'excitation

Le générateur de haute fréquence saturant les transitions nucléaires se compose d'un étage oscillateur avec son étage tampon et d'un étage de puissance (schémas a et a'). La plage des fréquences nucléaires couverte s'étend de 4 à 40 MHz. Dans la bande 4-8 MHz l'appareil est transistorisé ; au delà de 8 MHz l'appareil fonctionne avec des tubes. On a préféré les tubes (QQE 06/40) aux transistors dès que l'on "monte" en fréquence pour des raisons de sécurité , de fonctionnement... et d'économie. L'oscillateur est balayé en fréquence au moyen d'un condensateur variable entraîné par un moteur à vitesse variable. Le signal de basse fréquence (420 Hz) qui le module en fréquence subit une mise en forme carrée avant d'être appliqué sur les varicaps. La fréquence de l'oscillateur est lue sur un fréquencemètre. La charge de l'étage de puissance est un circuit résonnant parallèle comprenant la bobine placée dans la cavité mise à l'accord de l'oscillateur par un condensateur variable. Lorsque l'oscillateur est balayé en fréquence, l'accord est maintenu grâce à un servo-moteur qui entraîne le condensateur variable. Le schéma de principe de cet asservissement est représenté Figure 8. On peut voir que le signal de commande est fourni, après détection du signal de haute fréquence, par le signal de modulation de fréquence (F = 420 Hz). Celui-ci est converti en signal de modulation d'amplitude dès que la fréquence de résonance du circuit est différente de la fréquence de l'oscillateur. Ce signal d'erreur est appliqué au servo-moteur après amplification et détection synchrone à 420 Hz (schémas b et b'). Ce système présente en outre l'avantage de supprimer la modulation de l'amplitude de H_2 à la fréquence F. On calcule que si l'on veut obtenir un champ H_2 d'amplitude 20 gauss au centre d'une bobine

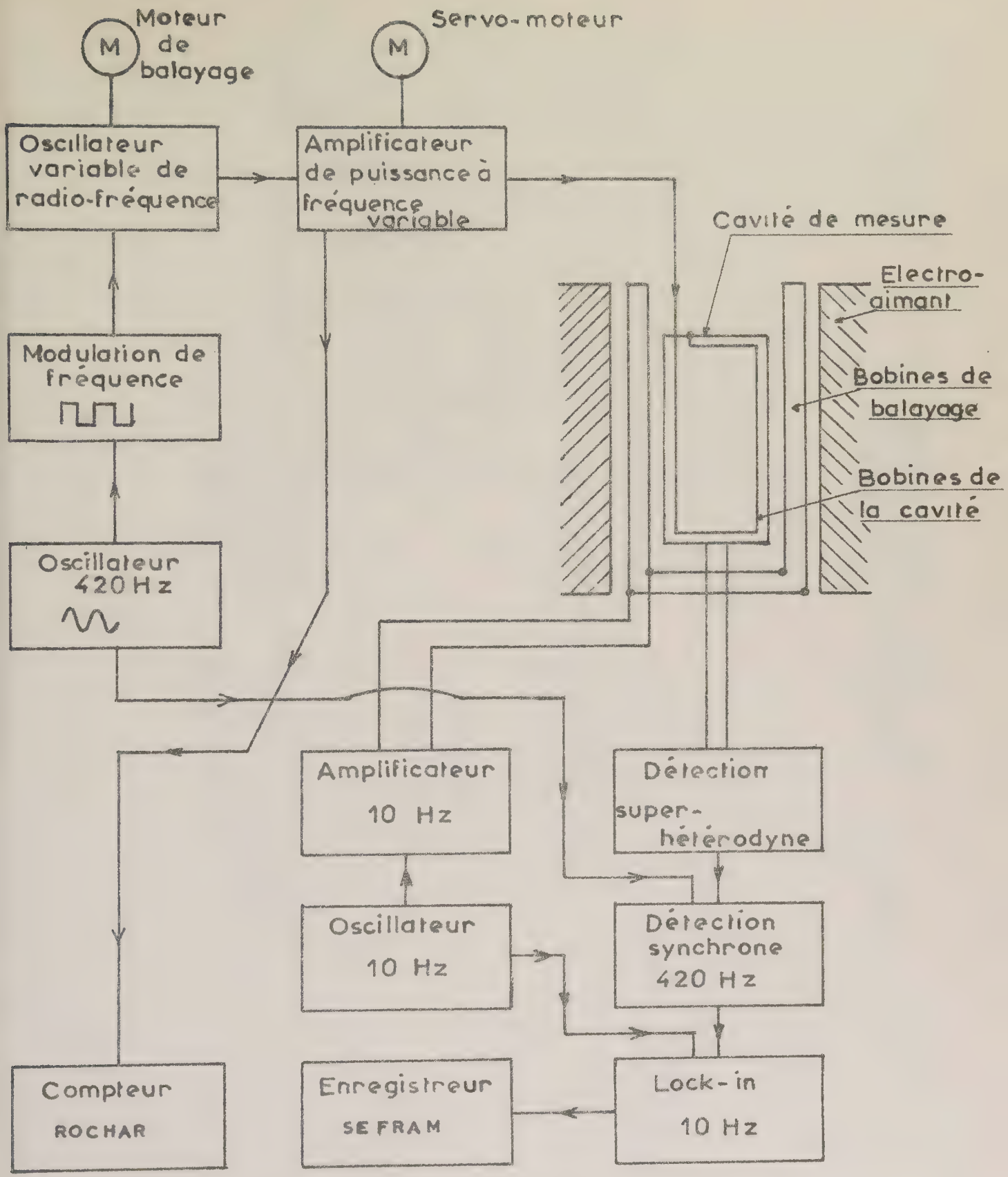


Fig:7 — SCHEMA DU SPECTROMETRE

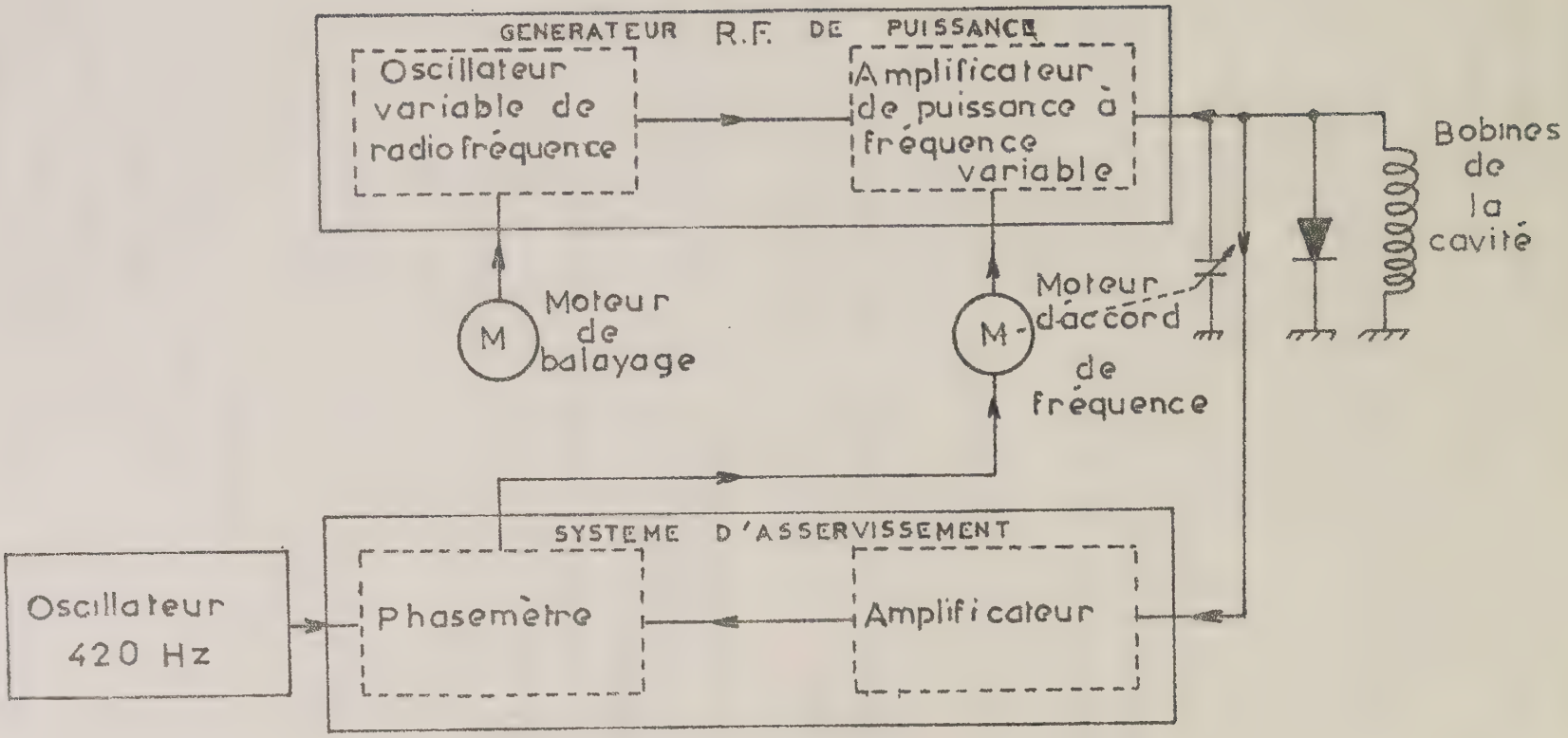


Fig.8 SYSTEME DE BALAYAGE DU CHAMP NUCLEAIRE

faite de trois spires de rayon moyen 1 cm, il faudra que cette bobine soit parcourue par un courant d'amplitude égale à 10 A : la bobine devra être largement dimensionnée. Pour une bobine dont le coefficient de surtension est voisin de 25 à 14 MHz et dont le coefficient d'auto-induction est de 0,2 μH, la puissance que doit fournir alors l'étage final doit être de 40 Watts : la bobine doit être capable de dissiper cette énergie.

II La détection

Le signal ENDOR est donc un signal dont la fréquence F est celle du signal qui module en fréquence l'oscillateur qui sert à saturer les transitions nucléaires. Il se comporte comme un signal de RPE ordinaire c'est-à-dire

1°) qu'il module l'amplitude et la fréquence de l'onde émise par le klystron source

2°) qu'il subit après la détection de la moyenne fréquence une amplification sélective à la fréquence F suivie d'une détection synchrone

3°) qu'il apparaît en l'enregistrant comme la dérivée du signal ENDOR puisqu'il résulte d'une modulation de fréquence de faible amplitude à laquelle on superpose un balayage lent.

Dans une expérience de double résonance, l'absorption et la dispersion dépendent de la valeur du champ appliqué H et de celle de la fréquence ν_n de H_2 (pour une amplitude de H_1 et de H_2 supposée constante). Le signal que l'on enregistre est donc proportionnel à $\frac{\partial \chi''}{\partial \nu_n}(\nu_n, H)$ ou à $\frac{\partial \chi'}{\partial \nu_n}(\nu_n, H)$. Un tel spectre obtenu sur les centres F contenus dans KCL est montré à titre d'exemple Figure 9 a.

Remarque On peut encore, en particulier lorsqu'on est à la recherche de raies très faibles, introduire une modulation supplémentaire du champ H à une fréquence F' plus faible que F de telle façon que le signal ENDOR de fréquence F dont l'amplitude dépend de la valeur de H soit à son tour modulé en amplitude par un signal à la fréquence F'. Cette technique de double modulation introduite par Hyde et

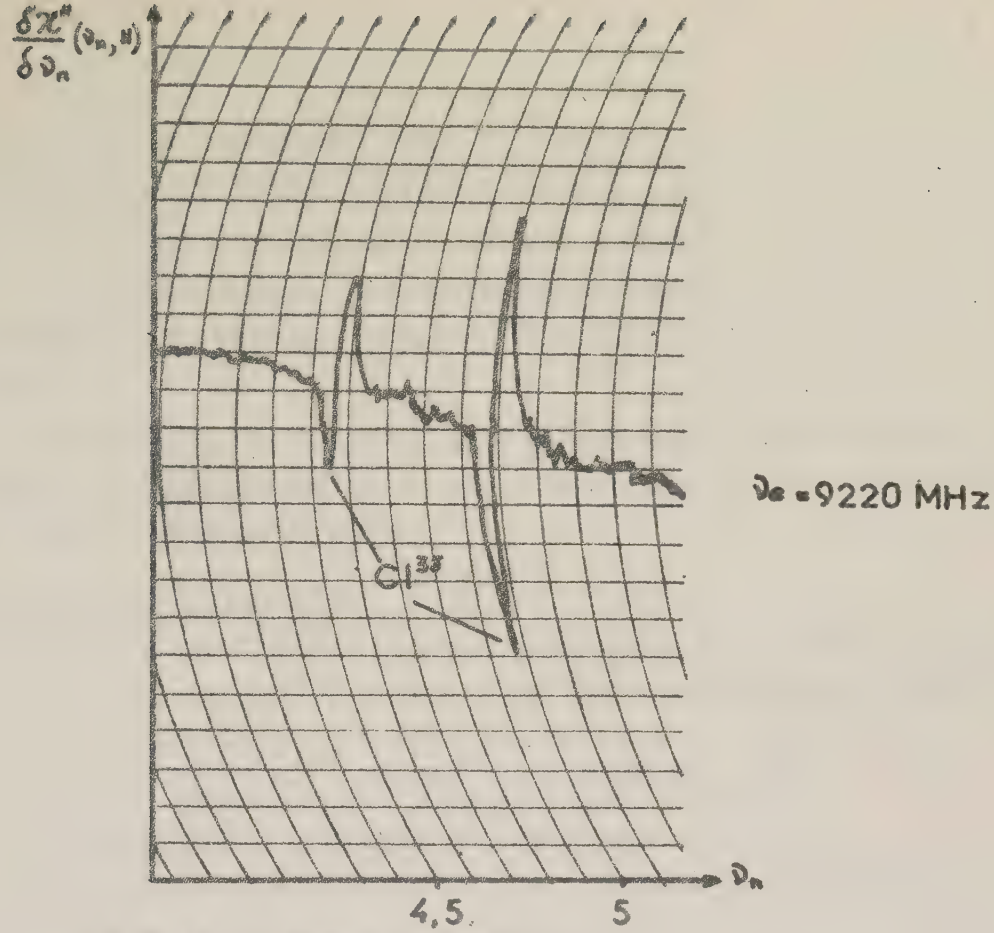


Fig:9 a simple modulation

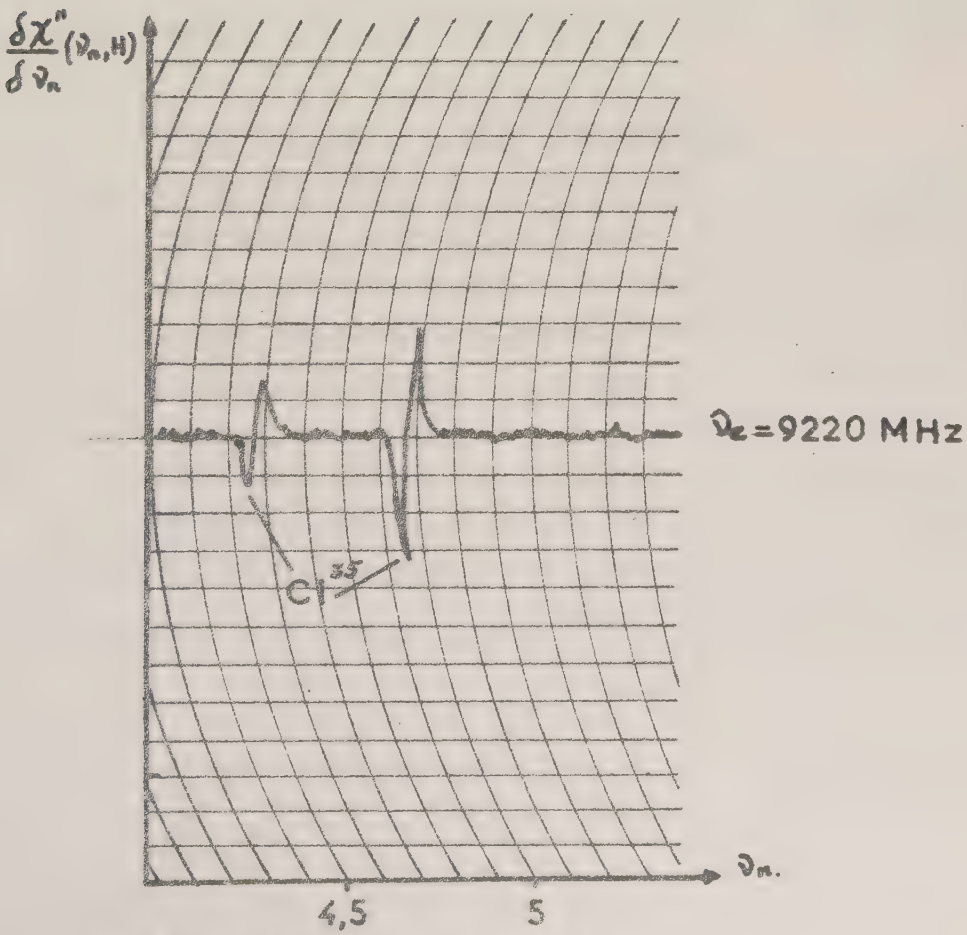


Fig:9 b double modulation

l'équipe Varian [12] a pour effet de stabiliser la ligne de base (voir § D). Le signal ENDOR subit alors successivement deux détections synchrones aux fréquences F et F'. Nous nous sommes servis très fréquemment de cette double modulation : on utilisait alors un démodulateur synchrone à 420 Hz (schéma c) suivi d'un "lock-in" à 10 Hz (lock-in PAR).

Le spectre ainsi obtenu (plus difficile à interprèter puisqu'il dépend de l'amplitude de la modulation du champ magnétique) est montré sur la Figure 9 b.

C - La cellule expérimentale

L'ensemble cavité-bobine qui constitue la cellule expérimentale est un élèment très important dans un spectromètre ENDOR. Sa conception doit être telle qu'elle assure à la cavité et à la bobine:

- de bons coefficients de qualité électrique
- la possibilité d'admettre de fortes puissances nucléaires
- une bonne stabilité et une bonne rigidité mécanique

Après un rapide examen des solutions possibles conduisant à la réalisation d'une "cavité ENDOR", nous faisons la description de notre propre réalisation. Nous donnons ensuite une méthode de la mesure de H_2.

I La réalisation d'une cavité ENDOR

Le problème de la double irradiation de l'échantillon peut être tout d'abord résolu en plaçant la bobine à l'extérieur de la cavité. La cavité doit être transparente au champ de fréquences nucléaires sans que cette propriété affecte pour autant son comportement aux hyperfréquences. Pour cela le corps de la cavité est constitué par un diélectrique rigide et indéformable, les parois internes étant rendues conductrices par le dépôt d'une mince pellicule métallique dont l'épaisseur d doit être grande devant la profondeur de pénétration des courants micro-ondes d_{MO} et faible devant celle des courants de hautes fréquences d_{RF} (on fait en sorte que $d = (d_{MO} \times d_{RF})^{\frac{1}{2}}$

Généralement ces cavités sont du type rectangulaire* (TE_{101} ou TE_{102}); des rayures en des endroits judicieusement choisis sont faites dans la couche conductrice afin de faciliter la pénétration de l'énergie de radio-fréquence en coupant les courants de Foucault : les fils de la bobine de radio-fréquence sont enroulés autour du corps de la cavité.

Dans nos premières expériences ENDOR nous nous étions inspirés de cette technique pour réaliser une cavité rectangulaire de mode TE_{102} constituée par l'assemblage de lames de quartz fondu de forme rectangulaire . La métallisation** des faces internes avait été faite avant assemblage par projection du métal sous vide (d = 3 microns). Avec cette cavité nous avons réussi une expérience ENDOR sur KCL irradié.

De cette expérience nous avons tiré en faveur de cette technique les enseignements suivants :

1°) Une relative stabilité de la cavité malgré l'élévation de température due à la consommation de l'énergie de fréquence dans ses parois.

2°) La facilité avec laquelle on dispose de la bobine haute fréquence et la possibilité d'en changer aisément les caractéristiques électriques.

Nous reprochons à cette technique :

1°) de favoriser les courants de hautes fréquences induites qui provoquent un gaspillage important de l'énergie haute fréquence (3 db à 5 MHz ; 10 db à 14 MHz)

2°) de provoquer les fuites des hyperfréquences qui se produisent à travers les coupures de la couche conductrice de la cavité, ce qui abaisse le coefficient de surtension de la cavité.

---

* Hyde [12] a réalisé une cavité cylindrique résonnant sur le mode TE_{011} transparente au champ de haute fréquence

** La métallisation a été faite au Laboratoire d'Optique de Besançon

Si la formule précédente peut être retenue dans des expériences à basse température pour lesquelles les puissances de radiofréquence nécessaires sont moins grandes, à température ordinaire d'autres solutions au problème de la double irradiation doivent être recherchés, comme celle de la bobine à l'intérieur de la cavité ainsi que cela se pratique dans les expériences de double résonance nucléaire. Dans les expériences cependant où l'on n'a besoin que de faibles puissances nucléaires, on peut faire en sorte que la bobine qui est de petite dimension perturbe peu le coefficient de surtension de la cavité.

La réalisation de la cellule ENDOR dans laquelle la bobine doit être largement dimensionnée est infiniment plus délicate et la formule du "tout à l'extérieur" ne peut être retenue sans aménagement.

II Description de la cellule

La cellule réalisée (cliché 10) est représentée par le croquis en perspective de la Figure 1d . La cavité est une cavité cylindrique résonnant sur le mode TE_{011}. Elle se distingue d'une cavité ordinaire par le fait que les fonds circulaires qui limitent la partie résonnante sont isolés de la masse de la cavité. Ils se composent chacun de 3 parties en forme de disque ou de couronnes disposés concentriquement et isolés l'un par rapport à l'autre grâce à un diélectrique rigide. Le parallèlisme des fonds est maintenu grâce à deux tubes de quartz collés au métal. Chacun de ces tubes sert également de support à 3 conducteurs plats (largeur : 4 mm - épaisseur : 3/10 mm) reliant électriquement chaque élément d'un fond à l'élément correspondant de l'autre fond pour constituer finalement une bobine à trois spires. Le point "froid" de la bobine est situé à l'extrémité de l'un de ces conducteurs. Il est mis à la masse de la cavité par une tige métallique qui traverse le corps de la cavité. Le point chaud de la bobine (extrémité de la tige que l'on voit sur la partie supérieure du cliché) est un point de la surface externe de l'un des fonds. Cela signifie qu'aucun fil venant de l'extérieur de la cavité ne plonge dans la partie résonnante ce qui évite les fuites hyperfréquence : Cette technique préserve au mieux le coef-

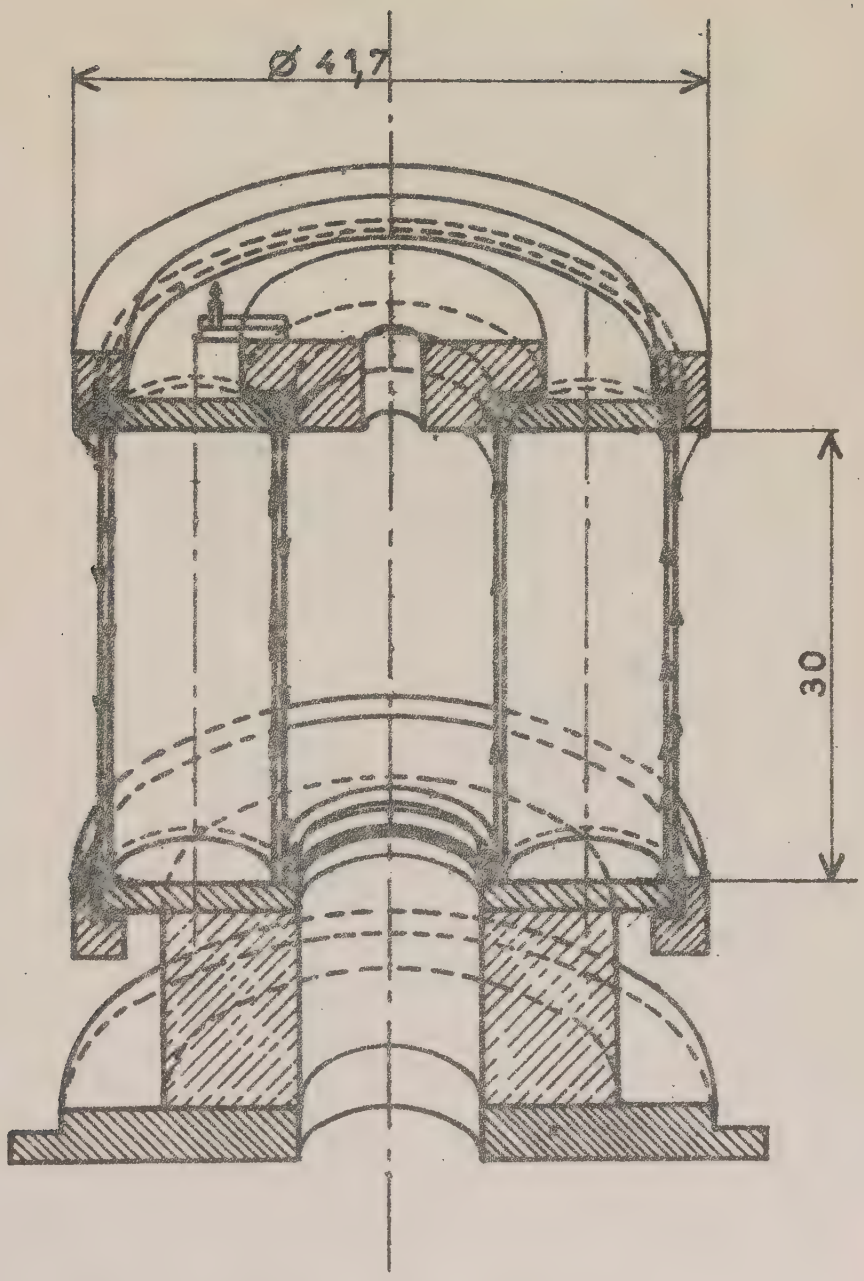


Fig : 10' CELLULE DE MESURE

ficient de surtension de la cavité. Par ailleurs et cela est classique [13] les conducteurs sont placés perpendiculairement aux lignes de champ électrique et autant que possible dans des régions où le champ électrique est faible. Sur la partie externe des fonds, des pièges aux hyperfréquences ont été aménagés. Les caractéristiques électriques de la cellule sont :

- Coefficient de surtension de la cavité Q_o = 4 500
- Coefficient de surtension de la bobine Q = 25 à 14 MHz et coefficient d'induction propre L = 0,2 μH

La cavité peut recevoir un vase Dewar pour le travail à l'air liquide. La cavité est thermostatée grâce à un courant d'eau qui parcourt le corps de la cavité.

La cellule présente une particularité intéressante qui est mise à profit pour mesurer, comme cela est fait au paragraphe suivant, le champ H_2 : la bobine dont le plan est tel que (H_o, H_1, H_2) soit trirectangle dans une expérience ENDOR, peut subir une rotation de $\frac{\pi}{2}$ de manière à être en position de modulation (H_2 parallèle à H_o).

III La mesure de H_2

Pour interpréter la forme des raies $\frac{\partial \chi}{\partial \nu_n}$ (ν_n, H) obtenue en ENDOR éloignée lorsque l'on fait varier le champ magnétique H (chapitre III), il est nécessaire de connaître la valeur de H_2. La bobine ENDOR étant en position de modulation, le champ magnétique H_o au cours d'une expérience de RPE ordinaire est modulé à la fois par un champ de basse fréquence (F = 50 H z) et par un champ de haute fréquence (ν = 14,2 MHz). Le signal de RPE (d'un échantillon de DPPH par exemple) se décompose en une série de raies que l'on peut observer en vision oscillographique lorsque le champ de haute fréquence est suffisamment intense (cliché 11). On sait que l'amplitude des raies observées est proportionnelle aux carrés des fonctions de Bessel $J_n(\Delta)$ l'indice Δ ayant pour valeur $\Delta = \frac{|\chi_o| B}{2\pi\nu}$ (B amplitude du balayage du champ ν) et les raies d'ordre $\pm n$ étant

بسم الله

distantes de $\frac{2\pi n \nu}{|\gamma_e|}$ du centre de la raie. On peut opérer tout d'abord à indice de modulation faible ($\Delta < 0{,}2$) pour que l'on puisse écrire

$$J_o(\Delta) = 1 \qquad J_1 = \frac{\Delta}{2} \quad \text{d'où} \left(\frac{J_1}{J_o}\right)^2 = \frac{\Delta^2}{4}$$

Ce rapport est égal comme on vient de le dire au rapport de l'amplitude de la première raie à l'amplitude de la raie centrale ce qui permet de déterminer B.

On peut également moduler le champ H_o par un champ de haute fréquence d'amplitude B, telle que $J_o = J_1$: c'est le cas de la Figure 11. On a alors $\Delta = 1{,}435$ ce qui nous permet d'écrire B = 7,5 Gauss. L'amplitude maximum du champ H_2 que peut produire notre appareil est de l'ordre de 18 gauss à 14 MHz.

D - Tests du spectromètre ENDOR sur un échantillon de KCL irradié

Pour tester le fonctionnement de l'appareillage ENDOR et pour comparer sa sensibilité à celle d'autres appareils existants, nous avons observé à température ordinaire le signal ENDOR d'un échantillon de KCL contenant des centres $F^{\#}$. La Figure (8 a) montrait le spectre ENDOR $\frac{\partial \chi''}{\partial \nu_n}(\nu_n, H)$ lorsque l'on fait varier ν_n au voisinage de 5 MHz (ν_e = 9 200 MHz), H ayant la valeur correspondant au centre de la raie de RPE. La Figure (8 b) montrait ce même spectre observé en double modulation : ainsi qu'on l'a dit, cette technique entraîne une stabilisation de la ligne de base. Si l'on compare le spectre Figure (8 a) à celui de la Figure (3 b) qui représente le même signal mais obtenu à basse température, on voit que notre spectromètre a une excellente sensibilité.

Les Figures (12 a, 12 b, 12 c) représentent les spectres $\frac{\partial \chi''}{\partial \nu_n}(\nu_n, H)$ et $\frac{\partial \chi'}{\partial \nu_n}(\nu_n, H)$ obtenues avec ce même échantillon pour ν_n voisinant aux environs de 12 MHz [13].

---

* L'échantillon nous a été donné par le Dr M. Soidel

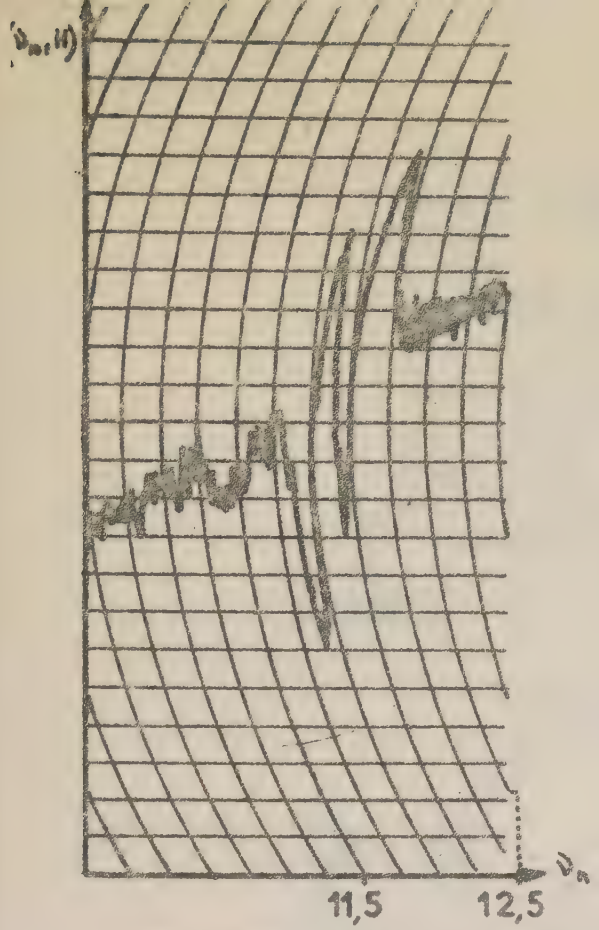


Fig:12a simple modulation

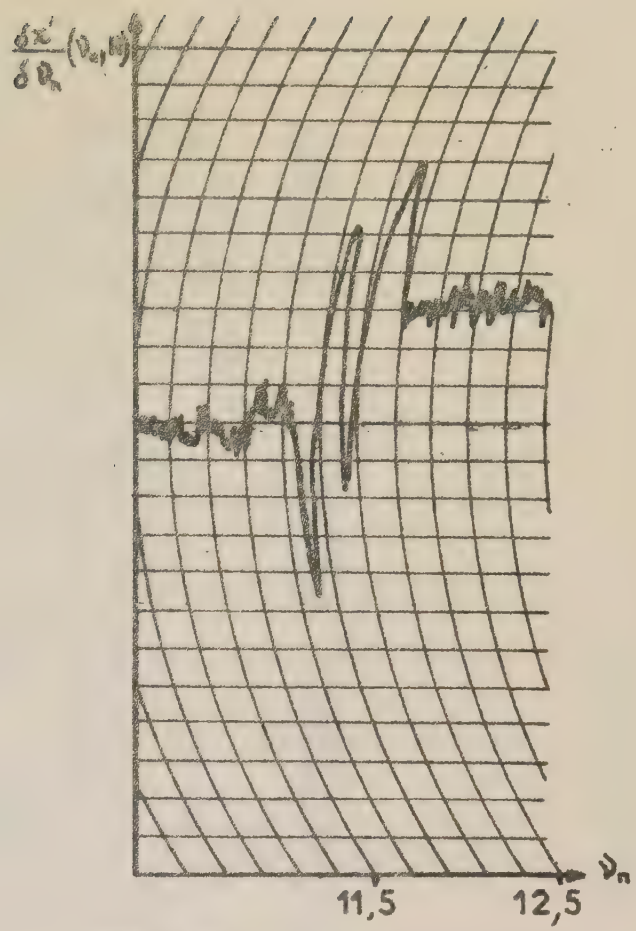


Fig:12b simple modulation

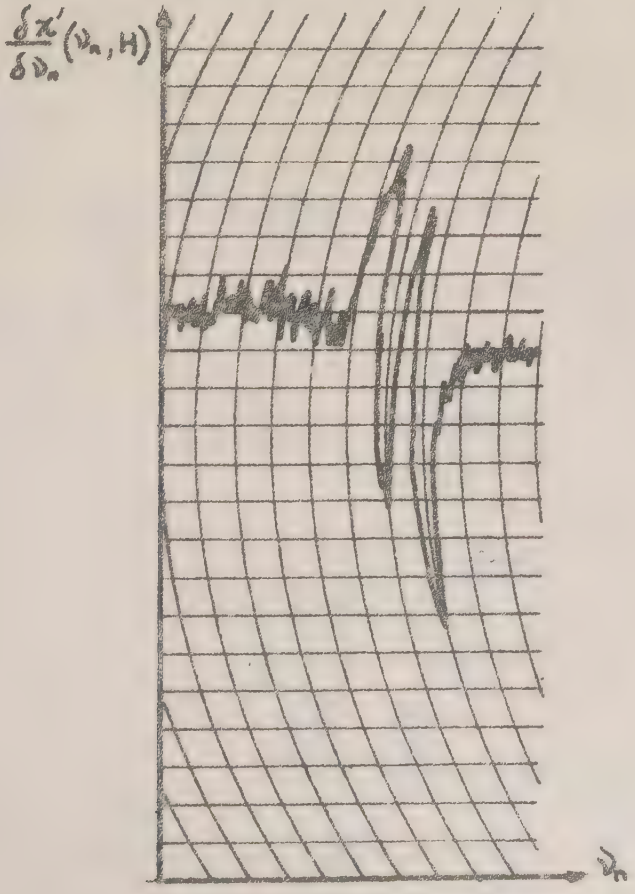


Fig:12c doubie modulation

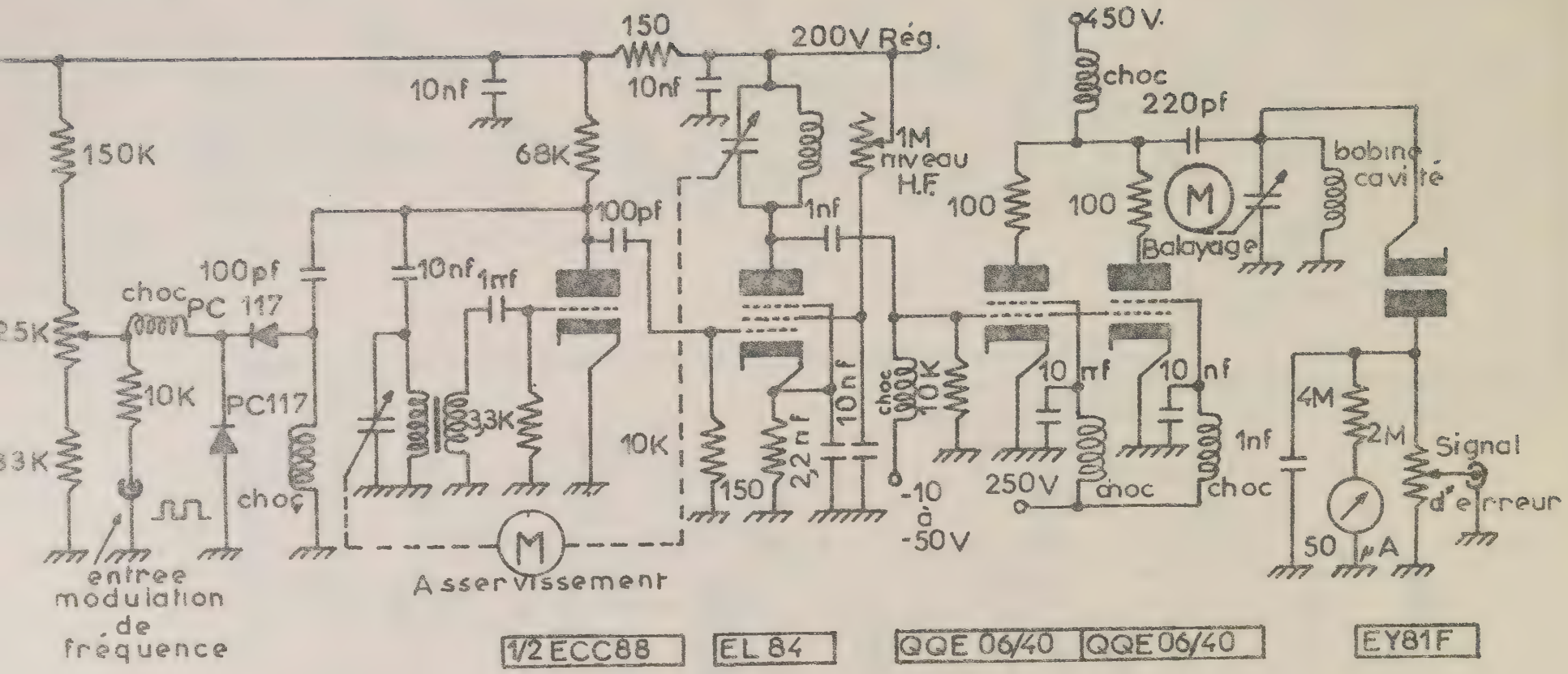


Schéma:a Générateur HF de puissance

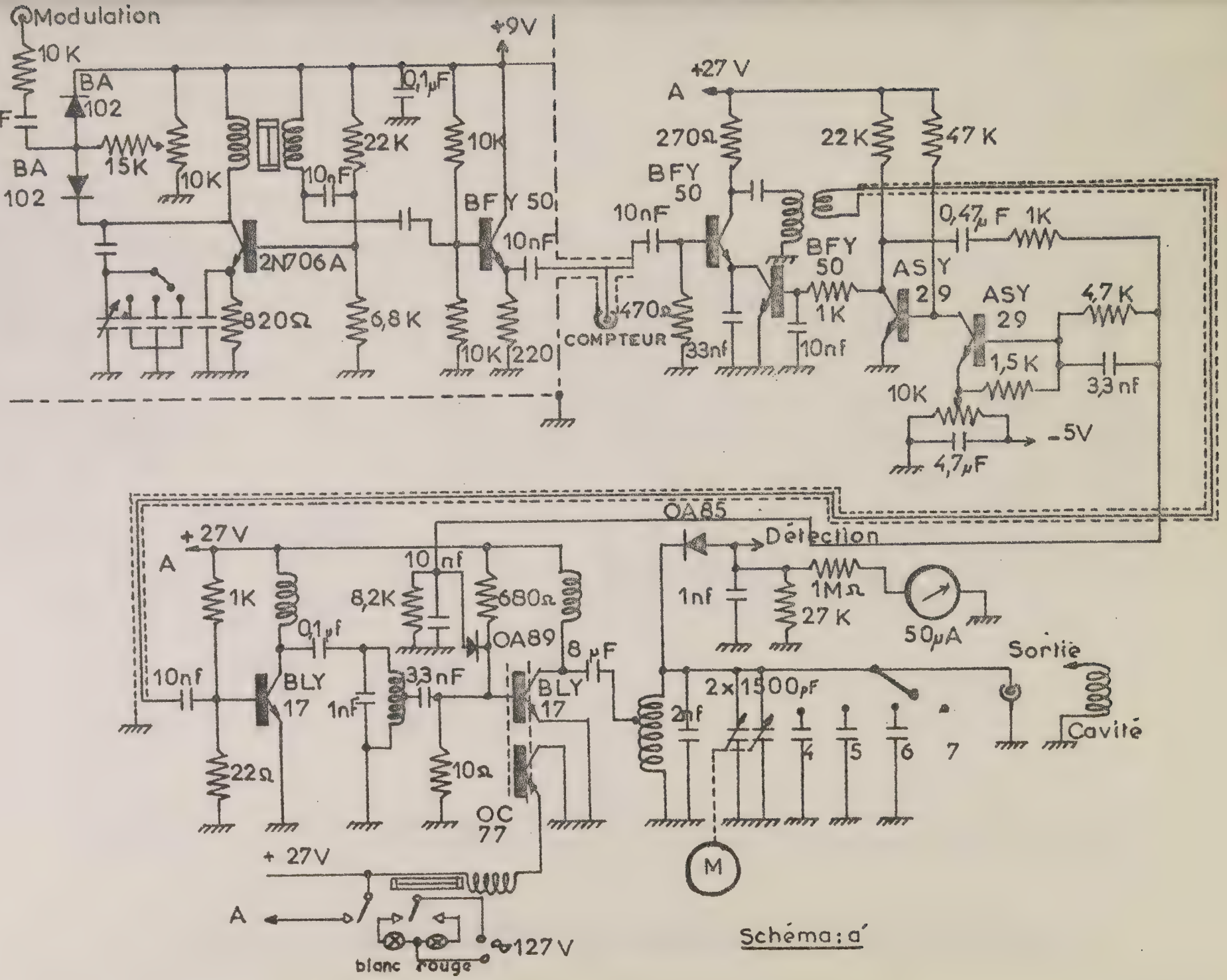

Modulation
10 K
1µF
BA 102
BA 102
15K
10K
+9V
0,1µF
22K
10K
10nF
BFY 50
10nF
2N706A
820Ω
6,8K
10K
220
COMPTEUR
470Ω
+27 V
A
270Ω
22K
47 K
BFY 50
10nF
0,47µF
1K
BFY 50
ASY 29
ASY 29
4,7 K
1K
1,5 K
3,3nf
10K
-5V
4,7µF
33nf
10nf
OA85
Détection
+27 V
A
1K
10 nf
8,2K
680Ω
0,1µf
OA89
8 µF
1nf
1MΩ
27 K
50µA
Sortie
10nf
BLY 17
3,3nF
1nF
BLY 17
2x1500pF
2nf
4
5
6
7
Cavité
22Ω
10Ω
OC 77
M
+ 27V
A
127V
blanc
rouge

Schéma : a'

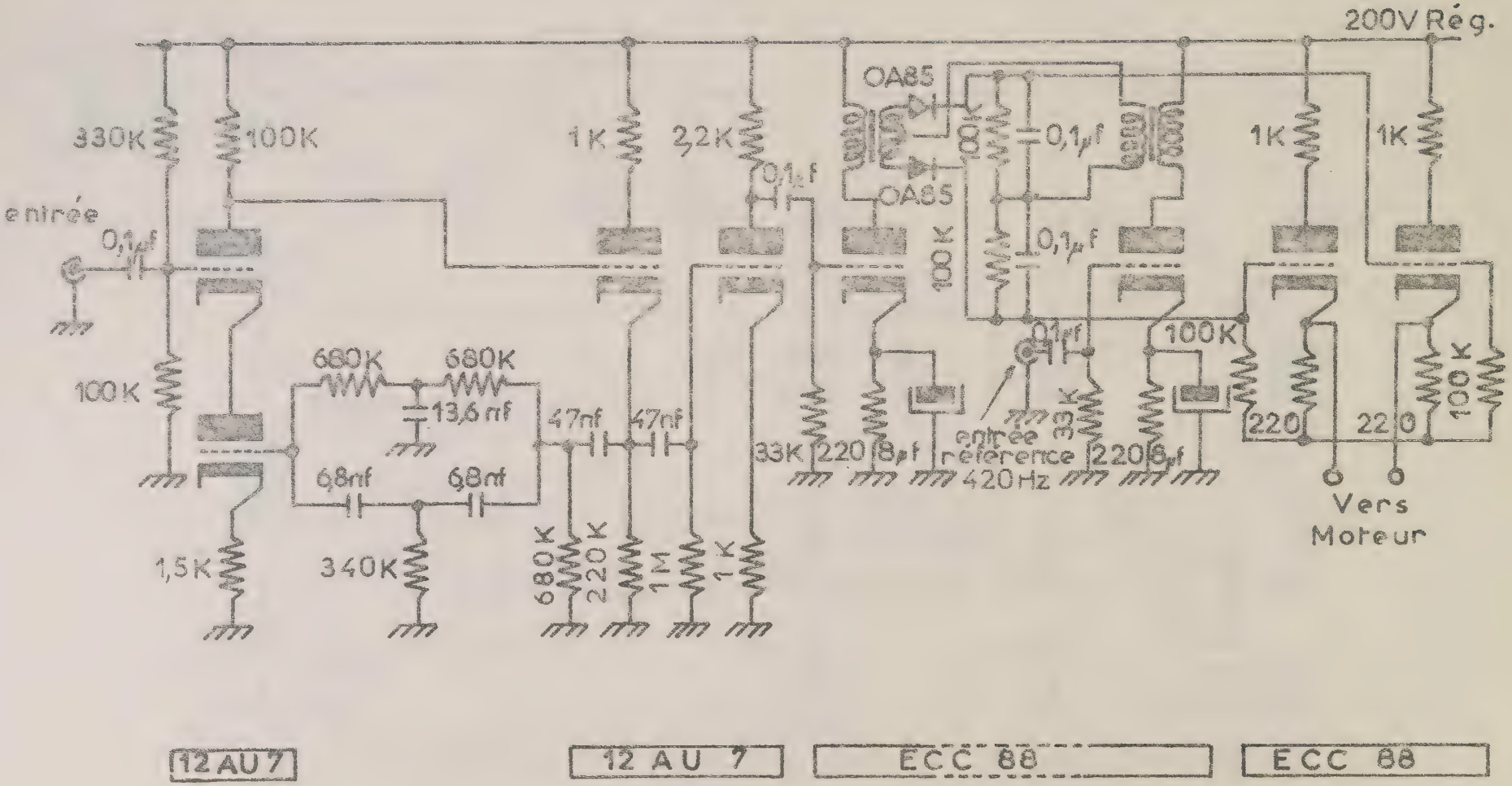


Schéma : b .Système d'asservissement du moteur d'accord de fréquence

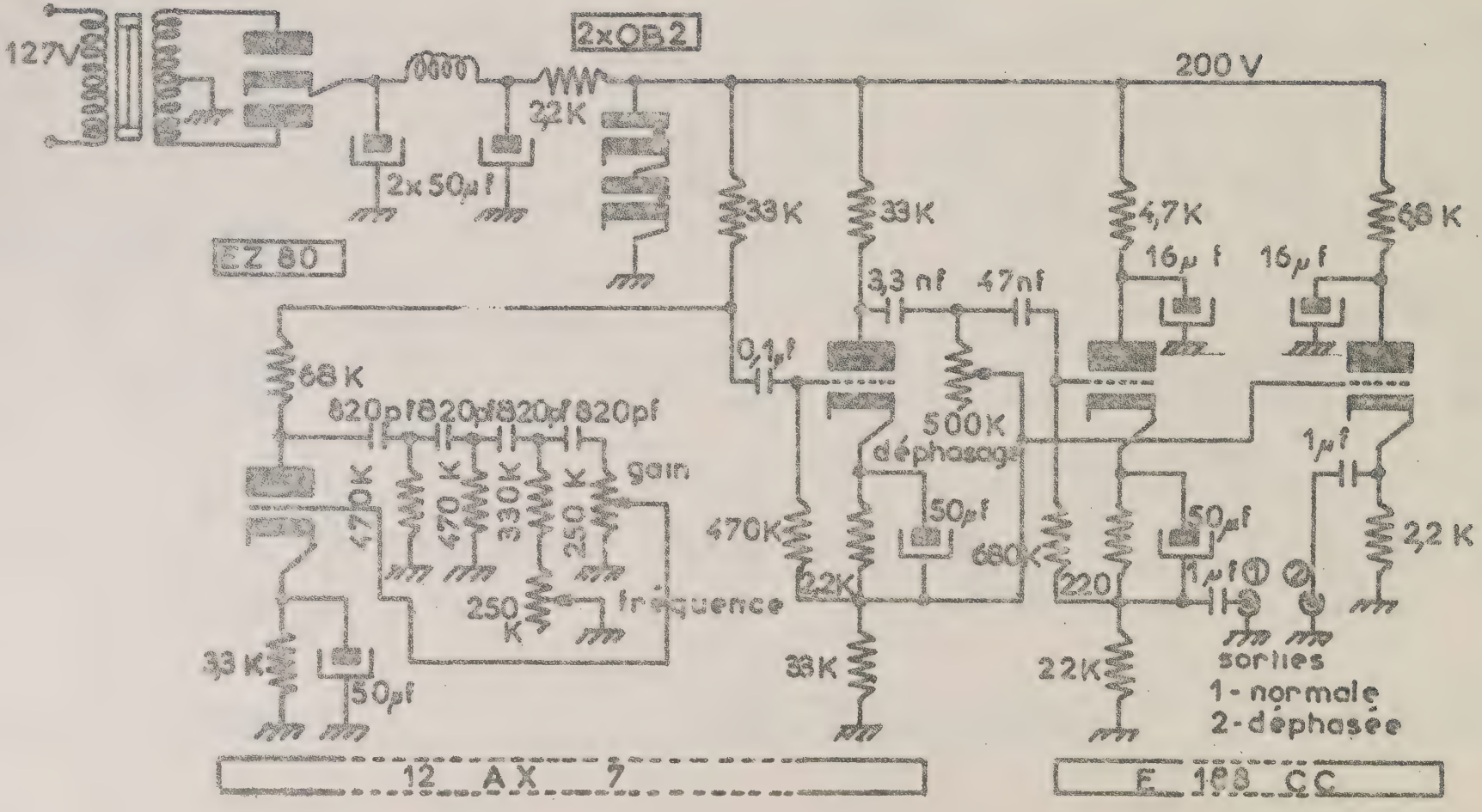


Schéma : b

Oscillateur 420 Hz

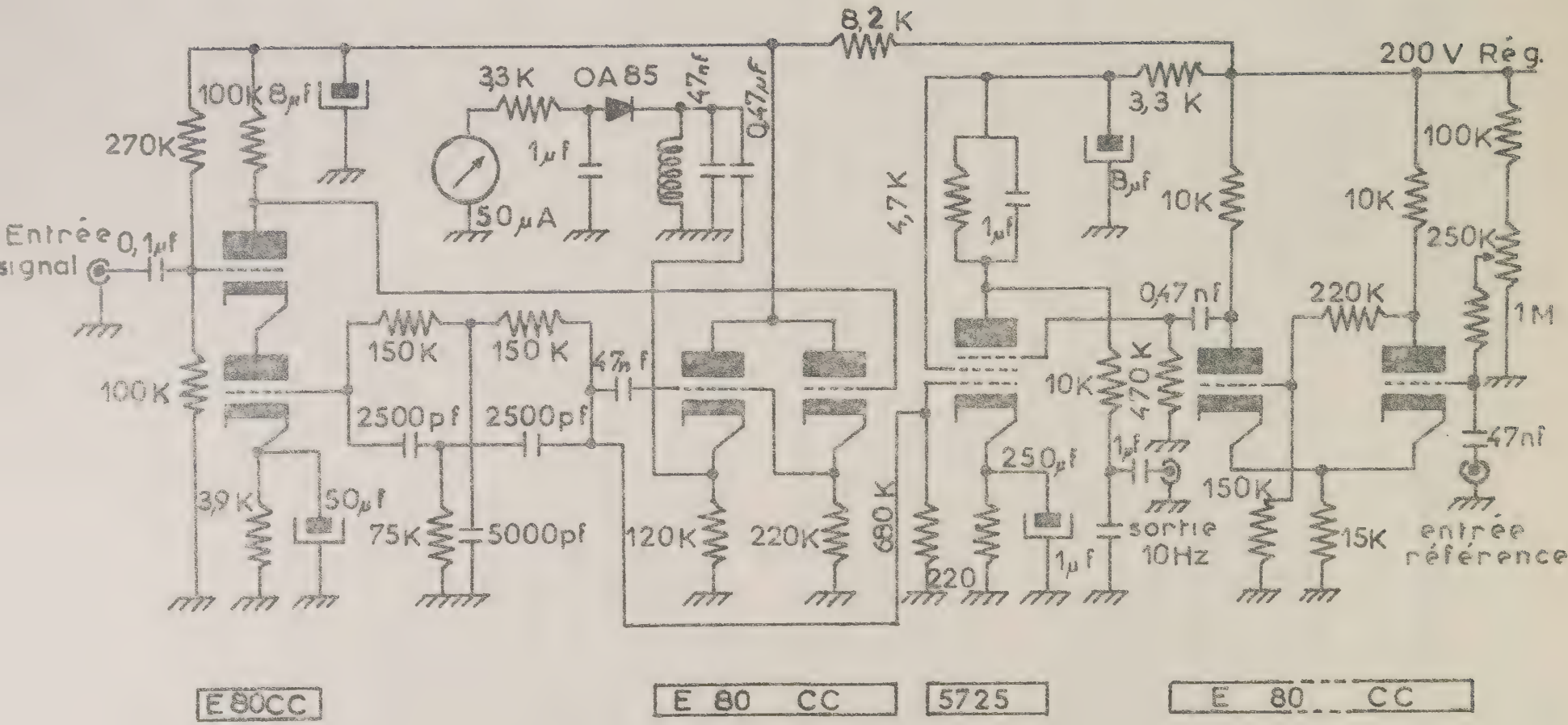


Schéma c' Détecteur synchrone 420 Hz

Chapitre III

ENDOR dans un échantillon de carbone "GFEC 400° C"

A - Absence d'ENDOR locale

On sait que la raie de résonance paramagnétique électronique des charbons (le carbone GFEC 400 étant pris à titre d'exemple) est inhomogène. Le problème se posait de savoir si par ENDOR, il était possible de déterminer les constantes de couplage hyperfins entre l'électron célibataire et les noyaux (protons) responsables de la structure hyperfine. (Le rôle du C^{13} est certainement peu important pour la largeur de raie, puisqu'un seul carbone sur 100 est un carbone 13 et qu'il n'y a en gros qu'un seul électron célibataire pour 400 atomes de carbone).

Nous avons recherché systématiquement la transition de résonance ENDOR entre 10 et 30 MHz. Nous n'avons trouvé qu'une seule raie à 14 MHz. La valeur de 14 MHz est précisément la fréquence de Larmor des protons dans le champ magnétique continu : cette transition ENDOR à la fréquence de Larmor apparaît à priori comme une transition d'"ENDOR éloignée".

Le fait qu'on n'observe aucune transition d'ENDOR locale ne signifie pas qu'il n'y en ait pas. Il serait possible de tirer cette conclusion si le carbone GFEC 400 était un monocristal avec un nombre limité de type de protons en interaction avec l'électron célibataire. En réalité, on sait qu'il n'en est rien et que le GFEC 400 est composé de macromolécules compliquées : il existe très probablement des radicaux libres de structure fort diverse dans le charbon, donc un grand nombre de valeurs d'interaction de contact A de l'électron célibataire avec les protons voisins. D'ailleurs l'analyse des seconds moments des raies de RPE et RMN dans ce charbon a conduit à une valeur de A de l'ordre de 8 MHz [14] . Nous avons particulièrement recherché une raie d'ENDOR locale vers 18 MHz $(14 + \frac{A}{2})$ et comme nous l'avons dit, sans succès.

La raie observée étant clairement une raie d'ENDOR éloignée nous avons analysé plus en détail cette raie pour comparer nos résultats avec ceux obtenus par LAMBE et coll. [9] sur les noyaux d'Aluminium dans le rubis et pour permettre éventuellement à un théoricien de faire son interprétation.

B - Etude d'ENDOR éloignée [15]

Nous avons étudié $\frac{\partial X'}{\partial \gamma_n}(\gamma_n, H)$ et $\frac{\partial X''}{\partial \gamma_n}(\gamma_n, H)$ en fonction de γ_n et de H.

Les figures 13a et 13b montrent les variations de $\frac{\partial X'}{\partial \gamma_n}(\gamma_n, H)$ et $\frac{\partial X''}{\partial \gamma_n}(\gamma_n, H)$ en fonction de γ_n, H ayant la valeur qui rend $\frac{\partial X'}{\partial \gamma_n}$ et $\frac{\partial X''}{\partial \gamma_n}$ maximums.

Par ailleurs, nous avons étudié les variations des extremums de $\frac{\partial X'}{\partial \gamma_n}(\gamma_n, H)$ et $\frac{\partial X''}{\partial \gamma_n}(\gamma_n, H)$ (extremums en fonction de γ_n) quand H varie de part et d'autre de la valeur de résonance R E. Ces résultats sont indiqués (en valeurs relatives) sur les figures 14a et 15a . On a tracé par ailleurs sur les figures 14b et 15b $\frac{\partial X'}{\partial H}$(RPE) et $\frac{\partial X''}{\partial H}$(RPE) quand le champ H_2 est coupé, c'est-à-dire les dérivées des signaux de RPE classiques.

Les expériences dont les résultats sont donnés sur les figures 13a et 13b ont été effectuées avec un champ hyperfréquence H_1 de 0,6 Gauss et un champ de radiofréquence H_2 de 9 Gauss. Ces valeurs sont les valeurs de H_1 et de H_2 qui donnent un signal maximum.

L'ensemble des courbes des figures 14 et 15 a bien l'allure correspondant au phénomène d'ENDOR éloignée. Des travaux entrepris sont en cours [15] qui permettent d'interprèter quantitativement les résultats. Nous ne voulons pas discuter ici cette interprétation, car l'objet de notre étude était essentiellement de mettre au point le spectromètre ENDOR et de prouver l'existence de l'ENDOR éloignée dans le charbon.

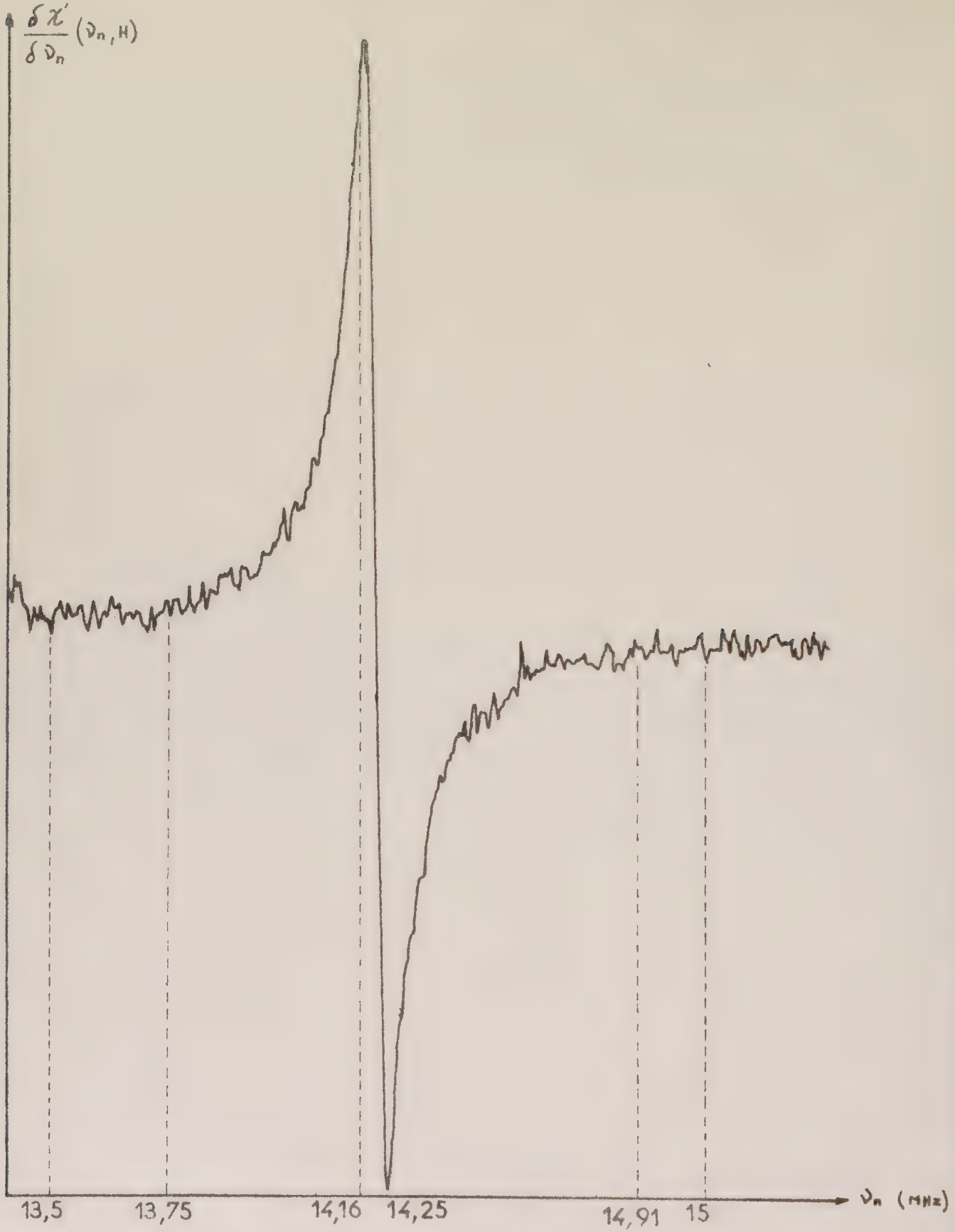

$\frac{\delta \chi'}{\delta \nu_n}(\nu_n, H)$
13,5
13,75
14,16
14,25
14,91
15
ν_n (MHz)

Fig: 13 a

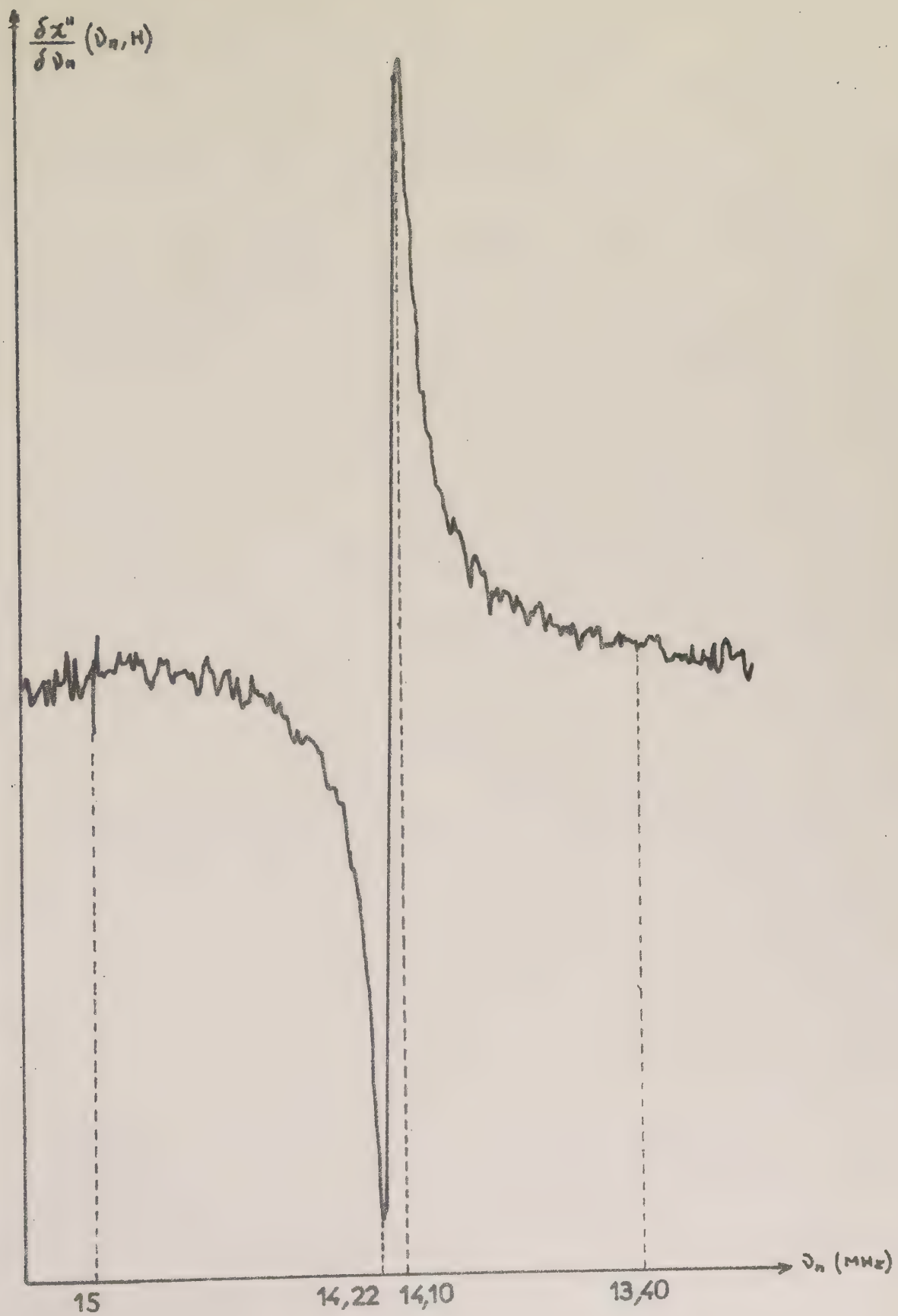


Fig : 13 b

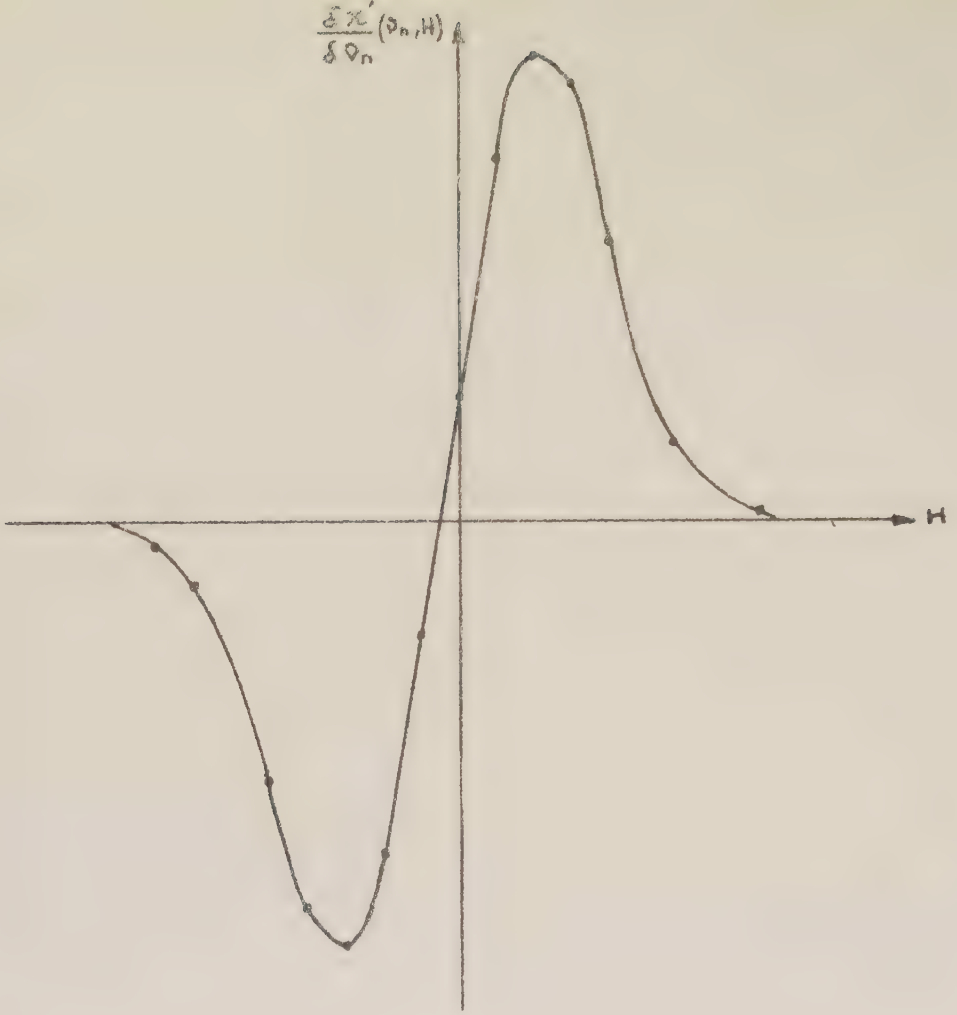


Fig : 14 a

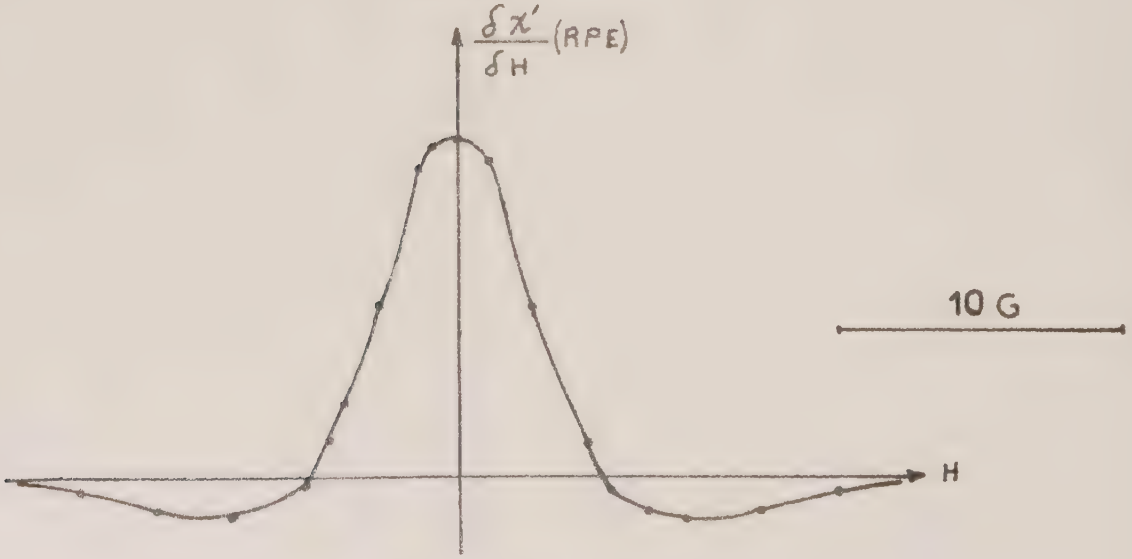


Fig : 14 b

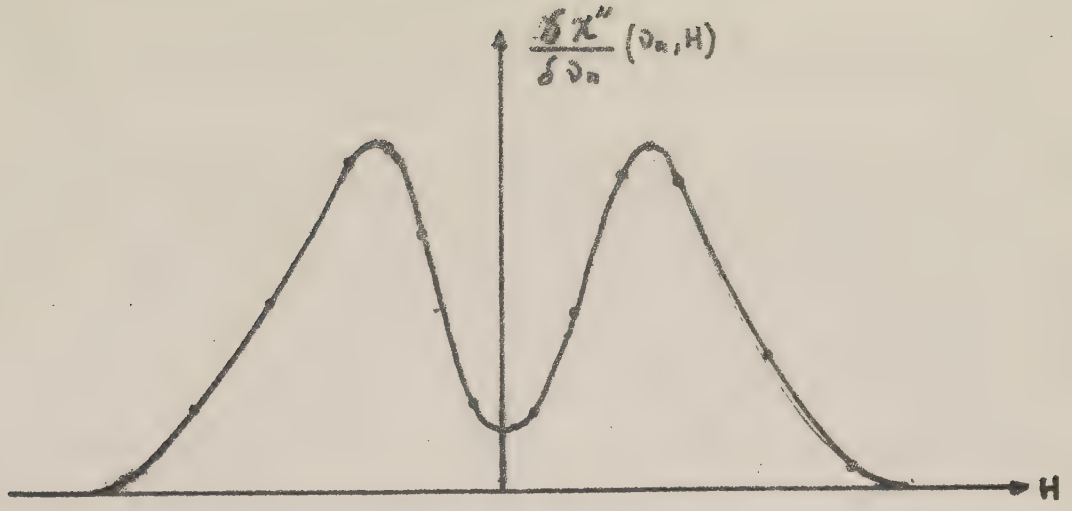


Fig : 15 a

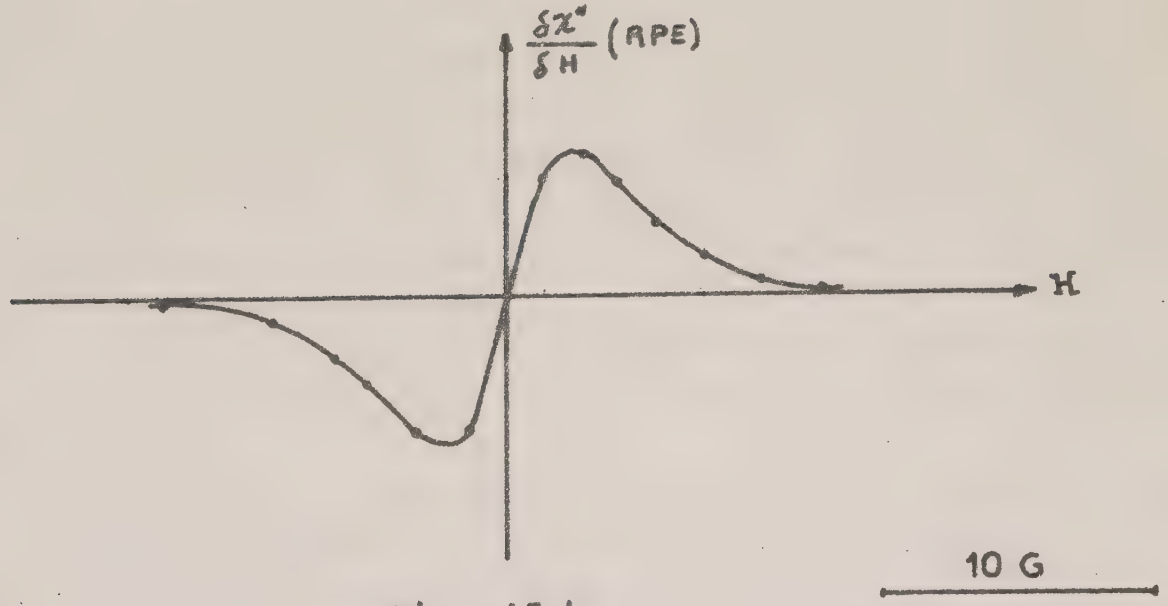


Fig : 15 b

CONCLUSION

Le travail présenté ici nous permet de tirer deux conclusions principales :

- une première conclusion de nature physique est relative à la structure des centres paramagnétiques dans le carbone. L'observation nouvelle du phénomène d'ENDOR éloigné est une indication en faveur de l'existence d'une interaction dipolaire entre l'électron célibataire et les noyaux protons contenus dans le carbone. Nous pensons que ce résultat pourra servir à ceux qui s'intéressent au phénomène d'ENDOR éloigné d'une part, à la structure des centres paramagnétiques dans les carbones d'autre part.

- La deuxième conclusion concerne tout le domaine de l'instrumentation scientifique ; et c'est là surtout que nous pensons que notre travail devrait avoir des conséquences. Nous avons montré l'avantage qu'il y avait à observer la dispersion par modulation d'un oscillateur asservi sur une cavité. Nous avons montré par ailleurs que la pureté spectrale de l'oscillateur asservi conditionnait la sensibilité d'un spectromètre, non seulement en dispersion mais même en absorption. Nous pensions tirer les conséquences de notre étude dans deux directions principales :

- d'une part, la recherche d'oscillateurs de spectre de fréquence déterminé, en vue d'améliorer au maximum la sensibilité à fort niveau

- d'autre part, l'extension de notre méthode à d'autres domaines de fréquence. Dans l'immédiat, nous pensons construire un spectromètre fonctionnant dans le domaine des radiofréquences (225 MHz) et fonctionnant à très haut niveau. Nous pensons que ce type de spectre être pourrait être à la fois compétitif avec les spectromètres conventionnels pour l'étude des milieux aqueux (milieux pour lesquels les pertes en hyperfréquence sont très élevées) et rendre de très grands services dans l'interprétation de la saturation de raie de R P E.

Nous voudrions dire enfin que l'existence des lasers devrait permettre d'étudier par notre méthode quelque peu modifiée la dispersion dans le domaine optique.

BIBLIOGRAPHIE 2E PARTIE

1 - A. W. OVERHAUSER, Phys. Rev. 82, (1953), 411

2 - E. ERB, JL MOTCHANE et J. UEBERSFELD, C.R. Acad. Sc. 246 (1958), 2.219 et 246 (1958), 3.050

3 - A. ABRAGAM et W. G. PROCTOR, C.R. Acad. Sc. 246 (1958) 2.253

4 - J. BROSSEL et A. KASTLER, C.R. Acad. Sc. 229 (1949) 1.213

5 - G. FEHER, Phys. Rev. 103 (1956) p. 834

6 - A. ABRAGAM, Principes du Magnétisme Nucléaire P.U.F. Paris (1961)

7 - E.C. IRVINE, J. LAMBE et N. LAURANCE, Phys. Rev. 136 (1964) 467

8 - G. FEHER, Phys. Rev. 105 (1957) 1.122

9 - J. LAMBE, N. LAURANCE, E.C. IRVINE et R.W. TERHUNE Phys. Rev. 122 (1961) 1.161

10 - C. S. LEIFSON et C. D. JEFFRIES, Phys. Rev. 122 (1961) 1 161

11 - R. J. COOK, J. Sc. Inst. 43 (1966) 540

12 - J. S. HYDE, Chem. Phys. 43 (1965) 1 806

13 - M. DECAILLIOT et J. UEBERSFELD, Colloque Ampère 1966

14 - H. THEVENEAU, G. THEOBALD et J. UEBERSFELD, Congrès de Prague 1968

15 - M. DECAILLIOT et J. UEBERSFELD, C.R. Acad. Sc. 265 (1967) 155

16 - G. THEOBALD, Communication privée

2ème THESE

INFLUENCE DU MOUVEMENT SUR LA STRUCTURE HYPERFINE DANS LA RESONANCE DES RADICAUX LIBRES

N° d'enregistrement au CNRS : A. O. 1694

Original de la Thèse de M. DECAILLIOT

Vu et approuvé

Besançon, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

M. THIEBAUT

Vu et permis d'imprimer

Besançon, le

Le Recteur,

M. [illegible]